

博 士 論 文

**3/4 filled バンドを有する疑 2 次元有機導体
の低温構造と絶縁相**

平成11年3月

渡邊 真史

岡山大学大学院
自然科学研究科

①

博士論文

3/4 filled バンドを有する擬2次元有機伝導体
の低温構造と絶縁相

平成11年3月

渡邊 真史

岡山大学大学院

自然科学研究科

11001400
0001/13
2/1

要旨

本研究では、有機分子BEDT-TTFからなる有機伝導体のうち、バンドが3/4 filled であり、2次元的なフェルミ面を持ちながら低温で非金属状態となる物質を含む2タイプの結晶構造に関してX線回折の手法により実験をおこない、電子状態の研究を行った。

κ 型結晶、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X [X=Cl, Br]では、BEDT-TTF分子の2量体（ダイマー）化によってバンドが分裂し、伝導バンドは実効的に1/2 filledと見なせる。これまで提案されてきた"ダイマーモデル"では、ダイマーを1サイトと考え、ダイマー上のon site Coulomb反発 U_{eff} が2量体化の程度に左右され、系がMott絶縁体となるか否かは U_{eff} と伝導バンドの幅 W_0 との比で決定されるとしていたが、構造的な証拠が存在しなかった。

X=Cl, Brの水素（h8）体、重水素置換（d8）体について低温で精密結晶構造解析をおこない、"ダイマーモデル"が系統的に成り立つかを研究した。この結果、結晶構造の温度変化が大きく、低温構造が本質的に重要であることが明らかになった。つまり、低温で反強磁性体となることが知られているCl塩では構造不安定性が小さく順調に格子が熱収縮し、低温でダイマー性が強くなる。これに対し、低温で金属から超伝導体になるBr塩では、2種類の構造変化が200~220 K近辺、80 K付近で生じる。前者ではきわめて弱い2 c周期の変調構造が陰イオン間の相互作用により形成されるが、層間のカップリングが弱く2次元的な秩序に留まる。BEDT-TTF分子にはほとんど影響がなく電子状態への影響は小さい。しかし、80 Kでは陰イオンとBEDT-TTFのフラストレーションにより、BEDT-TTFにも配置の変化が起こりon site Coulomb反発 U_{eff} の程度に影響を与える。この2種類の変化は独立であり、そのいずれもが、これまでの予想とは異なり、BEDT-TTF終端のエチレン基の配向度とは直接関連していない。

今回、低温で得られた原子座標と既存の原子座標とを用いてバンド計算をおこない比較した結果、(1)h8体のBr塩を除き、絶縁体から金属まで、低温構造から見積もられる U_{eff}/W で整理され、ダイマーモデルで理解できること、(2)Cl塩とBr塩とではハロゲン原子の置換が80 Kの構造変化の有無をひき起こし、80 K以下で2量体化の程度が大きく拡大し U_{eff} に差が生ずること、および、(3)d8-Br塩の急冷状態が絶縁体なのは U_{eff} の差ではなく、80 Kの構造変化が不完全になりダイマー間の移動積分（つまりはバンド幅）が小さくなるためであることがわかった。h8-Brでは、d8-Brの急冷状態とほぼ同じ傾向が観測された。これは徐冷時には金属（11.6 K以下で超伝導）になることと一見矛盾するが、発表されているh8体のBr塩の構造データは、温度因子が低温でも大きく、構造的には急冷相であると考えられるので、実はダイマーモデルでも理解可能である。

第2の物質系である θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄では、金属状態ではBEDT-TTF分子の2量体化がなく、

したがって単一の3/4 filledバンドをもち、フェルミ面も常圧では楕円型に近い単純な形状をしている。アニオン中の金属原子を化学置換したものでは金属-絶縁体転移温度が系統的に増加する。この化学置換により分子間の2面角が変化する結果バンド幅Wが減少することから、絶縁相がMott相であり、低温では2量体が形成されると予想されていた。たしかに θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄の低温非金属状態では2倍の超格子構造が形成されることが発見されたが、その振幅、相関長から、ダイマーモデルのMott相としての取り扱いには困難であり、むしろ最近接クーロン反発の効果による電荷秩序相と考えた方よいことがわかった。なお、物理的な圧力を加えると、分子2面角 θ が増加するときに、化学置換の効果と逆にバンド幅Wは増加する。このように、物理圧効果と化学置換効果とは、体積の減少という点では似ているが本質的には異なることが明らかになった。更に10.7 kbarの物理的圧力下では、衛星反射の観測により他に類例のない圧力誘起の2k_FCDWを発見した。これはバンド幅の増大と擬1次元的なフェルミ面の形成の双方に起因するものとして理解される。

目次

第1章 序	4
1.1 BEDT-TTF 系有機電荷移動錯体	4
1.1.1 BEDT-TTF ドナー分子	5
1.1.2 BEDT-TTF 塩の結晶構造	8
1.2 κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]X 系有機超伝導体	10
1.2.1 結晶構造	10
1.2.2 概念的な統一相図	13
1.2.3 電気伝導	15
1.2.4 帯磁率, NMR の測定結果	17
1.2.5 ダイマーモデル	25
1.2.6 ハートリーフォック計算	28
1.3 θ -(BEDT-TTF) ₂ MM'(SCN) ₄ 系有機導体	30
1.3.1 結晶構造	30
1.3.2 相図	32
1.3.3 電気抵抗率に対する圧力効果と化学圧力効果	35
1.3.4 静帯磁率, NMR, ESR の測定結果	37
1.3.5 ラウエ写真の測定結果	38
1.4 本論文の構成	39
第2章 実験	42
2.1 試料	42
2.2 実験装置	42
2.2.1 X線4軸回折計	42

2.2.2	圧力セル	46
2.2.3	低温集光ラウエカメラ	47
2.3	測定と解析の方法	50
2.3.1	低温構造解析, 高圧下構造解析	50
2.3.2	バンド計算	51
2.3.3	散漫散乱測定	52
2.3.4	d8- κ - (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の急冷・徐冷時の冷却速度.	53
第 3 章	κ 型有機伝導体	54
3.1	実験結果	54
3.1.1	低温での平均構造解析	54
3.1.2	超格子構造測定: 200 ~ 220K の構造変化	63
3.1.3	移動積分・バンド構造	77
3.2	考察	79
3.2.1	エチレン基の配向	83
3.2.2	変調構造	83
3.2.3	80 K での構造変化	85
3.2.4	低温構造からみたダイマーモデルの妥当性	89
3.2.5	U_{eff} と上部バンド幅 W_u による解析	92
3.2.6	d8- κ - (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の急冷相	103
第 4 章	θ 型有機伝導体	97
4.1	実験結果	97
4.1.1	格子定数の変化	97
4.1.2	常圧低温下の構造変調	97
4.1.3	高圧下の平均結晶構造とバンド構造	101
4.1.4	低温・高圧下の構造変調	102
4.2	考察	105
第 5 章	結論	109

第 6 章	謝辞	111
.1	R-factor, Rw-factor, Goodness of Fit の定義	117
.2	温度因子の定義	118
.3	原子座標	119

第1章 序

1960年に金属的な電気伝導と常磁性磁化率の温度依存性を示すTCNQ錯体が発見[1]されて以来、低次元電気伝導体の一翼を担う有機電荷移動錯体の研究・開発に多大な努力が払われてきた。初期には擬1次元（以下、Q1D）的特質をもつ、TTF錯体を用いた電荷密度波（CDW）の研究、TMTSF錯体のスピン密度波（SDW）や磁場誘起スピン密度波（FISDW）などの興味深い絶縁相の研究がおこなわれた[2]。斎藤軍治らによって擬2次元（以下、Q2D）性の強いBEDT-TTF有機導体が開発されると、系の1次元性に起因する金属絶縁体転移は抑制され、多くの金属的な振る舞いをする有機伝導体や有機超伝導体を生み出すこととなった。しかしながら、一部の物質では2次元的なフェルミ面を持つにもかかわらず、なお絶縁体となるものがあり、その原因は近年まで未解決の問題となっていた。有機超伝導体はすでに90種（C₆₀系統を除く）を越すにいたっているが[2]、その中には超伝導状態がNMR等の実験結果[3, 4, 5, 6]からd波超伝導である可能性が主張されているものもある。BEDT-TTF分子を用いた電荷移動錯体においては電子相関の効果が大きいことに起因すると思われる種々の相転移現象が存在し、多くの関心が集まっている[7, 8, 9, 10]。

本論文では、BEDT-TTFドナーからなる2次元電子系錯体のうち、特に κ 型、 θ 型と呼ばれる結晶構造をもつ数種類の結晶について注目し、温度-圧力相図において超伝導相と隣接するか、あるいはその近傍に存在する各々の系の絶縁相基底状態についてX線回折の手法を用いて構造を詳細に測定し、電子状態の研究をおこなった。

以下の1.1~1.3では、この論文で研究した系についてこれまで知られている実験結果を整理し、1.4においてこの論文の構成について説明する。

1.1 BEDT-TTF系有機電荷移動錯体

ここでいう電荷移動錯体とは、電子供与体（ドナー）と電子受容体（アクセプター）からなり、これらの間で電子の授受が行われるものをさし、いわゆる有機電荷移動錯体というときには

ドナーあるいはアクセプターのどちらかに有機分子を含んでいる。本研究で対象とする物質ではBEDT-TTF分子がドナーとしての役割を果たし、BEDT-TTF分子の価数、すなわち生じるホールの量は、BEDT-TTF分子に対してカウンターイオンとなるアニオンの種類によって決する。BEDT-TTFとはbis(ethlenedithio)tetrathiafulvaleneの略称であり、炭素原子と硫黄原子と水素原子からなる有機分子を表しており、時にはさらに短縮してETと呼ばれることもある。BEDT-TTFは導電性有機結晶の開発過程で合成された分子で、現在では様々なカウンターイオンとの組み合わせで150種類以上もの電荷移動錯体が合成され、半導体、半金属、金属、超伝導体とさまざまな状態を成すことが報告されている[11]。これらのなかには(TMTSF)₂ClO₄に次ぐ2番目の常圧下超伝導体である β -(BEDT-TTF)₂I₃も含まれている。これは、2次元的な電子の移動積分 t のネットワークを持っており、パリエルス不安定性を抑制して常圧の有機超伝導体を実現することに成功した最初の物質として有名である。

1.1.1 BEDT-TTFドナー分子

ドナー分子BEDT-TTFと、その前の世代に属し擬1次元電子系を形成する傾向の強いドナー分子TMTSFの分子構造を図1.1に示す。どちらの分子も電荷移動錯体の結晶内では、平面状であり、 π 電子のP_z軌道が分子平面とほぼ垂直に伸びているのが特徴である。有機電荷移動錯体が電気伝導性をもつ場合、この π 電子が伝導性を担い、互いに近接した有機分子のP_z軌道の波動関数の重なりが狭いバンドを形成し主要な電子構造を決定する。BEDT-TTF分子間の相対位置による重なり積分 S の変化は、Extended Hückel法による分子軌道計算で詳しく調べられている[13]。（参照：図1.2）

分子中央の骨格は2つの分子で似た形をしているが、TMTSFでは分子の積み重なり（スタック）の仕方が両端から張り出している4つのメチル基のため1次元的なものに制限されている。これに対しBEDT-TTFはTMTSFより分子長軸方向に長く、S原子の数も多いため、分子平面と垂直な方向だけでなく、side by sideの方向にも相互作用しやすくなっている。しかし、BEDT-TTFの長軸方向末端のエチレン基部分（S-CH₂-CH₂-S）はSP₃の1重結合から成っているため、この部分が平面配位を取れず、ねじれて分子平面から飛び出る傾向がある。これは結晶を作る際に立体障害となって、分子平面と垂直な方向にスタックしたBEDT-TTF分子同士が近接するのを阻害し、スタック方向の相互作用を幾分減じる効果を果たす。これらの分子末端の構造の差異は、結

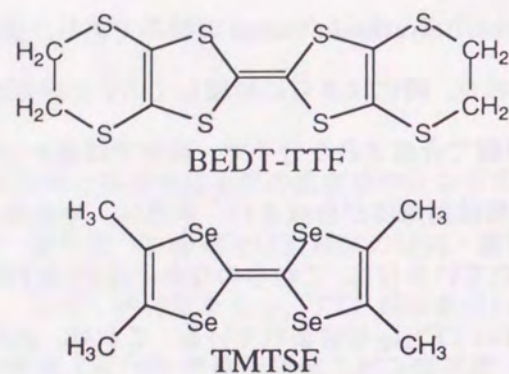


図 1.1: ドナー分子の分子式

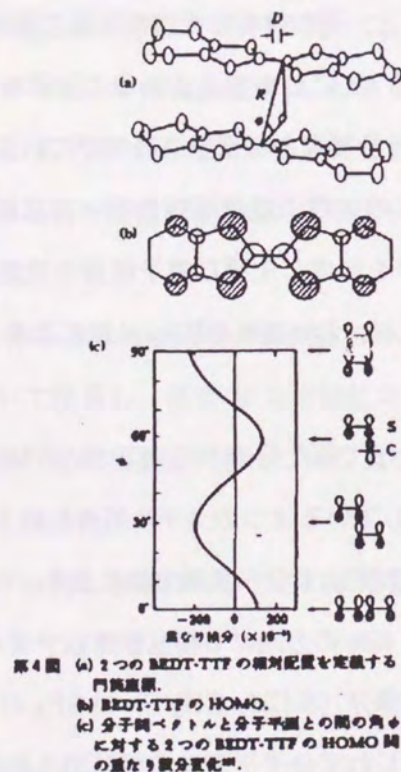


図 1.2: BEDT-TTF 分子の相対位置と移動積分の変化 [11]

晶内での π 電子ネットワークが TMTSF 塩では準 1 次元的なのに対して、BEDT-TTF 塩では 2 次元的になりやすいという傾向を助長している。

ところで、BEDT-TTF 分子では分子平面から末端のエチレン基が飛び出る配置には 2 種類あり、したがって分子全体としてはエチレン基が両端で平行な場合 (eclipsed) あるいは平行でない場合 (staggerd) のどちらかの立体構造となる。(図 1.3 参照) 多くの場合、室温付近の温度ではエチレン基は 2 つの安定位置の間でフラッターリング (fluttering) をおこして eclipsed と staggerd の構造の間を行き来しているが、冷却とともに 200 K \sim 100 K くらいの低温でフラッターリングは凍結され、eclipsed か staggerd の構造に落ちつくことが知られている [20, 34, 他]。もし、結晶学的に等価な全ての BEDT-TTF 分子が、低温で一様に同じ立体構造に秩序化せずに eclipsed と staggerd とがある程度ランダムに混じりあったまま凍結した場合には、乱れたポテンシャルが結晶中に導入され基底状態に何らかの影響を与える可能性がある。たとえば、前述の β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ では、このエチレン基の配向が BEDT-TTF 分子および I $_3$ イオンの並進変位とカップルして系の構造を決めるオーダーパラメータとなり、大きな振幅をもつ不整合超格子が低温で形成されることが知られている。この状態では超伝導転移温度は 1.5 K である。この超格子構造は高圧印加で消失させることができ、また常圧でも 110 K 付近に試料を長時間保つことにより、波数を変更し、最終的には消失させることができる。超格子が消失すると超伝導転移温度は 7 K まで上昇する。これは、エチレン基の配向とカップルした 0.1 Å にも及ぶ分子変位の影響であると考えられており [2, pp.166 参照]、分子末端の構造の重要性がわかる。

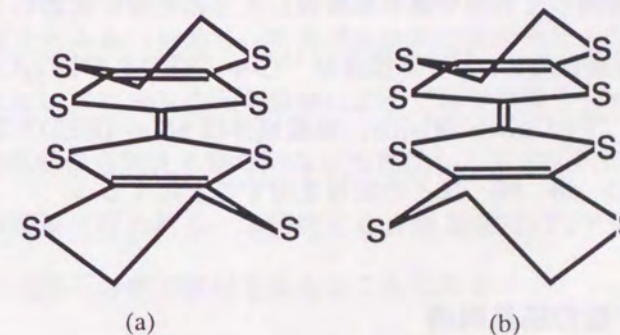


図 1.3: BEDT-TTF 分子末端エチレン基の立体配座 (模式図) (a)eclipsed, (b)staggerd

ドナー分子自身の性質は、有機伝導体の性質にも現れてくる。代表的な分子を比較すると、TMTSF のイオン化ポテンシャル I_0 が 6.27 eV、分子分極率 α が $30.7 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ であるのに

対し, BEDT-TTF では I_0 が 6.21 eV, α が $37.9 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ であり [2, pp. 398], このことは BEDT-TTF の方がより電子供与体となりやすくなっていることを示しており, BEDT-TTF 系の伝導体の種類の豊富さにつながっている。

有機導体の伝導性と重要な関係があるドナー分子の on site Coulomb 反発 U であるが, この値は Cyclic Voltammetry によって与えられる第 1 と第 2 イオン化状態のエネルギーの差 Redox Potential: ΔE_{12} , つまり分子サイトに 1 ホールがある状態と 2 ついる状態の差からラフに見積もることができる。しかし, 固体中では伝導電子によりスクリーニングが働くこと, 価数の変化に伴う分子構造の変化が起こりにくいなどのため, 固体中での BEDT-TTF 分子の on site Coulomb エネルギー $U_{\text{BEDT-TTF}}$ を溶液中での U から見積もることは容易ではない。

結晶中の BEDT-TTF 分子の on site Coulomb エネルギー $U_{\text{BEDT-TTF}}$ は, 光学的な測定によって得られる Charge Transfer transition band の値や Knight shift の圧力依存性などから見積もることができる [12], 0.7 eV 程度と見積もられている。通常の BEDT-TTF 塩では伝導バンドの幅は, これと同程度かより小さい値となることが多いと期待され, 系は少なからず強相関電子系としての性質を帯びることが予想される。したがって, BEDT-TTF 系錯体は有機伝導体の物性そのものへの興味と同時により一般的な多体電子系の研究の場としても重要である。有機伝導体を用いた電子系の研究の特長として, たとえば分子中央の 2 重結合の両側の炭素を選択的に同位体置換することで ^{13}C -NMR の測定を可能としたり, 分子末端の水素を重水素置換するなどの方法で基盤となる構造を大きく変えずに物性に与える影響を調べる等の試みが可能であることが挙げられる。(以後, ^{13}C 置換したものや重水素置換したものを特に区別して呼称することが必要なときには, 本論文では慣習に従い, ^{13}C 置換体は $^{13}\text{C-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, 重水素置換体は $\text{d8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, 無置換体は $\text{h8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ などというように頭に $^{13}\text{C-}$, d8- , h8- , などの記号を付すことにする。)

1.1.2 BEDT-TTF 塩の結晶構造

150 種類を超える多彩な結晶をなす BEDT-TTF 塩であるが, 構造上の共通点も存在する。それは一般に BEDT-TTF 塩の多くが層状構造をとり, BEDT-TTF で形成される伝導層とそれに挟まれたアニオン層から形成されており, その伝導層で BEDT-TTF 分子同士が互いの π 軌道を overlap させて 2 次元的なネットワーク (まれに 1 次元) をなす傾向が強いという点である。

また, 例外はあるものの多くの BEDT-TTF 塩では -1 価のアニオンと 2:1 塩を形成することが多く, 結果として BEDT-TTF 分子は平均 1/2 価となりバンドは 3/4 filled となるのが一般的な傾向である。アニオン層に超格子や構造的な乱れがある場合あるいは磁性をもつ場合など特別な場合を除き, 電子系の性質は主に BEDT-TTF 層内でのパッキングによって決定されている場合が大半である。

電子相関の効果が顕には効かない場合のバンド構造は, 強結合近似によって計算することができる。まず, 上で述べたように結晶内の原子座標をもとに Extended Hückel 法で BEDT-TTF 分子の分子軌道を求める [13]。求められた分子軌道のうち HOMO のみに注目し, 結晶内での BEDT-TTF 分子間の移動積分 t は HOMO 間の重なり積分 S に比例するとしてあとは通常の強結合近似の手法に従えばよい。求められたバンド構造とフェルミ面がある程度現実をよく表していることは, 量子振動等の実験と比較され確かめられている [39, など]。

BEDT-TTF が多くのアニオンと電荷移動錯体を形成することは既に述べたが, さらに同じ組成のものであっても異なった配列構造を示す場合があり物質のバリエーションをより豊かなものにしていく。例えば, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の場合には結晶構造のちがいはギリシャ文字の α , β , γ ... で区別され, その数は 10 に及ぶ [37]。これら BEDT-TTF 分子の示す多様なパッキングパターンについては, 最近, 森らによって BEDT-TTF 分子間の相対位置と重なり積分の関係に基づいて BEDT-TTF 錯体の結晶構造を系統的な整理する試みがなされているので詳しくはそちらを参照されたい [38]。

逆にまた, 異なるアニオンとの組み合わせであっても格子定数の他は完全に同型か, あるいはほとんど同じ結晶構造をとるものもあり, 物性の系統的理解の助けとなっている。特に, 結晶構造や化学的性質を変えないアニオンの元素置換によって格子定数や僅かにパッキングなどを変化させることを, 結晶の外部から加える物理的な圧力に比して化学圧効果と呼び, 温度-化学圧相図を作り議論することは頻繁に行われる。本研究でも κ 型 BEDT-TTF 塩と θ 型 BEDT-TTF 塩のそのような相図について以下の章で検討を加えることになる。

1.2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X 系有機超伝導体

1.2.1 結晶構造

本物質も他の多くの BEDT-TTF 塩と同様、-1 価のイオン（この場合 Cu[N(CN)₂]X [X=Br, Cl]）と 2:1 塩を形成している。従ってバンドは 3/4 filled である。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X の BEDT-TTF 層内でのパッキングを図 1.4 に示す。BEDT-TTF 分子は 2 枚 1 組になっており、この組が井桁状の関係になりながら市松模様状にパッキングしている。空間群は Pnma である。

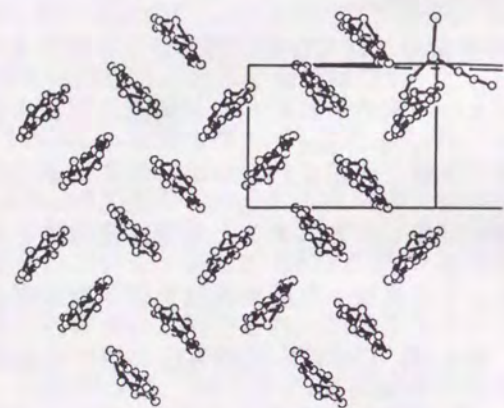


図 1.4: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X の BEDT-TTF 層内でのパッキング

この BEDT-TTF による伝導面をサンドイッチする形でアニオン層が存在する。この様子を図 1.5 に示す。アニオンはジグザグでポリマー的なチェーン構造で a 方向に伸びており、このジグザグなアニオンがつくる隙間部分をアニオン層の上下から BEDT-TTF 分子が挟み込むように存在する形になっている。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X で特徴的なのは X=Br, Cl が BEDT-TTF の 2 量体内の空隙の上空に割り込むように突き出している点である。

バンド構造は全体としては 3/4filled には違いないが、層内で BEDT-TTF 分子が強く 2 量体化していることを受けて上部の伝導バンドと下部の価電子バンドに分裂している。これは、化学結合などで 2 つの軌道が混成するとき結合性軌道と反結合性軌道とに分かれるのと等価な現象である。なお、空間群に螺旋対称が含まれるため、ブリュアンゾーン端ではギャップは開かない。電子相関の寄与を無視できるのであれば、系は 3/4filled であるから金属となるはずである。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br では、電子相関の影響は無視できないものの、電子の遍歴性が打ち勝って低温で金属的な振る舞いを見せ、11.6K 以下では超伝導状態になる [15]。ただし、この

h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br では、散漫散乱写真を用いて、2c のきわめて弱い変調構造が野上らによって観測されている [41]。

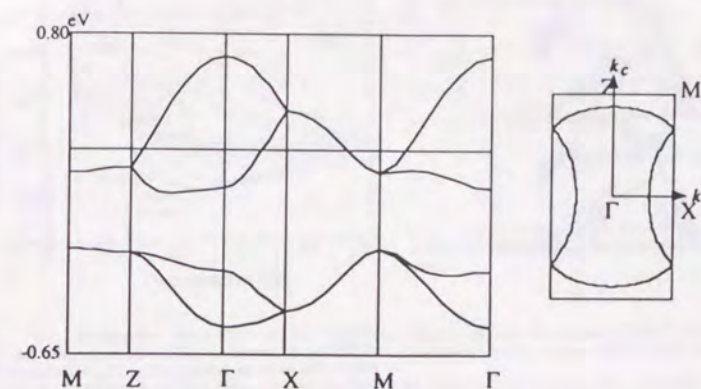


図 1.7: h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の 127K の結晶構造 [34] をもとに計算した band 構造とフェルミ面。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br に近い分子配置を持つが、空間群が P2₁ でありブリュアンゾーン端で螺旋対称の消失しているためギャップが開く。これ以外の点では、ほとんど同じバンド構造をしており、やはり低温で超伝導体となる。（なお、この塩は有機物質で初めて Shubnikov-de Haas 振動が観測され実験的にバンド構造が検証されたことでも有名である [39].）

しかしながら、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br と同じ構造を持つにも関わらず常圧で絶縁体である。Cl 塩は 300 bar 程度のわずかな圧力を印加することで有機超伝導体最高の 13 K の転移温度を示す超伝導体になる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の電気抵抗の圧力依存性については伊東, Sushko らによって詳しく調べられており、図 1.8 のような温度-圧力相図が提唱されている [17, 18]。

この相図で絶縁相にあたる低圧・高温側が幾つにも分けられているのは、電気抵抗の温度微分が大きく異なる部分を別の相に分類しているためで、これらは皆、絶縁相である。この相図と鹿野田らのこの塩についての NMR による研究（後述）とを照らしあわせると、N1 は常磁性絶縁相+反強磁性的スピンゆらぎ、N2 は常磁性絶縁相+発散的に成長しつつある反強磁性的スピンゆらぎ、N3 は反強磁性絶縁相、N4 は反強磁性+スピンキャンティング絶縁相に対応していることがわかる [19]。ここで「反強磁性+スピンキャンティング」とは、反強磁性秩序状態にあるスピン

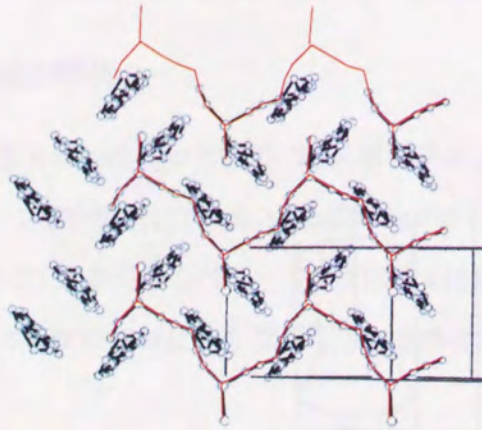


図 1.5: d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br のアニオン chain 層と BEDT-TTF 層

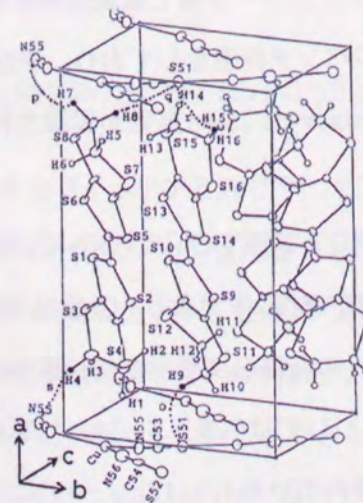


Fig. 1. Crystal structure of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ at 104 K and specific cation-anion contacts. The shaded circles indicate the H atoms to form contacts.

図 1.6: κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の結晶構造 [16]

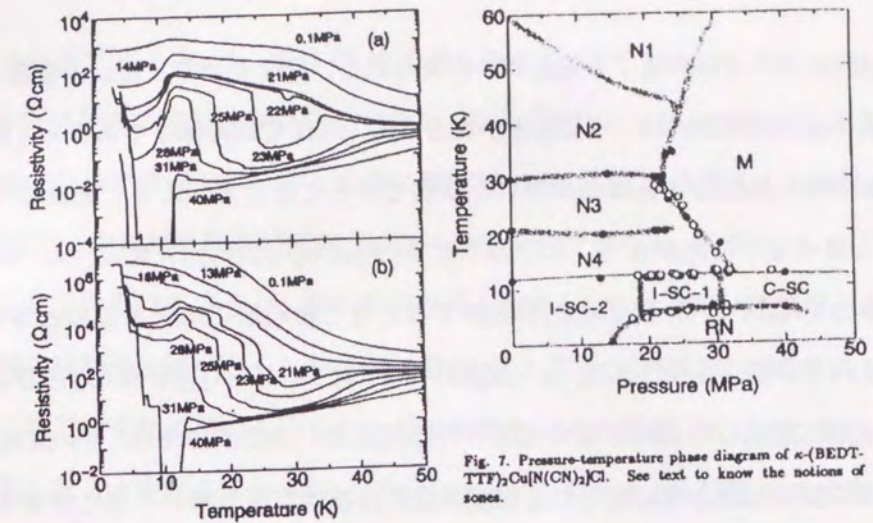


Fig. 7. Pressure-temperature phase diagram of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. See text to know the notions of some.

Fig. 6. Temperature dependence of the in-plane (a) and the out-of-plane (b) resistance of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl under pressure up to 40 MPa below 50 K.

effect of the low-dimensionality inducing the Fermi surface instability due to nesting cannot be ruled out.

図 1.8: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の圧力下の電気抵抗と温度圧力相図 [18].

が容易軸とは直交する向きに傾いて (cant), その傾き方向には弱強磁性体として振る舞うことを指している. この絶縁相は圧力により金属となりさらに低温では超伝導相となる. つまり圧力による金属-絶縁体転移が見られるわけである.

低圧絶縁相の下基底状態が不完全超伝導相 (図では I-SC と表記) となっているのは, 電気抵抗自体の値は高いが, 高圧でみられる超伝導転移温度以下で抵抗の減少が観測され, 10 T の磁場をかけるとこの抵抗の減少がなくなることなどから, ここでは超伝導の成分が生き残っていると考えられる [18]. 一方, この κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の基底状態に対しては, 後述するように ¹³C-NMR などからは反強磁性絶縁相であることが提唱されている. 常圧・低温で超伝導成分が混在して見えることについては後に検討することにし, ここではひとまず常圧・低温の基底状態を反強磁性絶縁相として話を進める.

1.2.2 概念的な統一相図

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl のみならず, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ といった一連の物質の電子状態を 1 つの電子系の違った相として捕らえようと試みた温度-圧力相図が鹿野田らによって提案されている [7, 40]. これを図 1.9 に示した.

すぐあとの節で述べるように, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

の電気抵抗の圧力・温度依存性には共通する振る舞いが見られる。圧力を増すと超伝導転移点が低下し、絶縁体から金属へとクロスオーバーする温度が上昇する。常圧では絶縁体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl でも、加圧して金属相が現れた状態でさらに圧力を加えると絶縁体-金属クロスオーバー温度は上昇する。したがって、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の Cl 原子を Br 原子に化学置換することで物理的に加圧するのと等価な状態にしたものと解釈されている。さらにまた、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩の BEDT-TTF 分子末端の水素を重水素に置換した d8-Br 塩の常圧下の電気抵抗の温度依存性は、h8-Cl 塩を 0.2 ~ 0.3 kbar 程度の僅かに加圧したときに見られる相境界近傍の複雑な振る舞いと似た挙動を示し、水素を置換していない h8-Br 塩と h8-Cl 塩の中間に位置づけられる。

鹿野田らの考えによれば、化学置換・物理圧力の効果はともに、実効的な on site Coulomb エネルギーとバンド幅との比を変えることにあるとしているので相図の横軸は U_{eff}/W (or Pressure) となっている。(この相図で横軸を物理圧力に読み換えると左側の方がより高い圧力に相当する。) この相図の概形は上述の伊東らの相図 (図 1.8 右側) を左右反転したかたちに似ている。

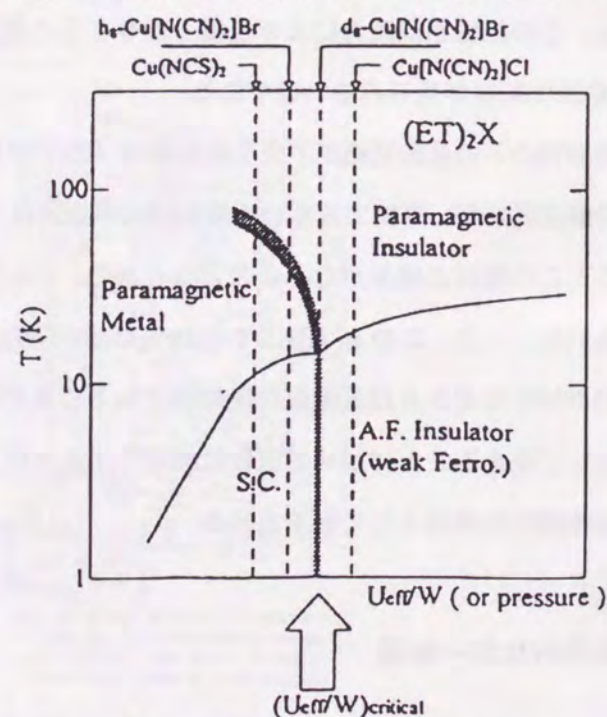


Figure 5. Conceptual phase diagram of (ET)₂X

図 1.9: κ -(BEDT-TTF)₂X の概念的な相図 [40]

ここで不可解なのは、上述のように電気抵抗の圧力・温度依存性を元にして化学置換の効果

を圧力に換算すると、Br 塩は Cl 塩の高圧側になるが、構造的には Br 塩の方がアニオンが大きく、単位格子の体積も大きいことである。物理的な圧力を印加すれば結晶の体積は小さくなる。化学置換の効果が物理的な圧力と完全に等価であるのなら単位格子の体積は小さくなるはずである。(Cu(NCS)₂ 塩は結晶構造が同型ではなく直接比較できないが、BEDT-TTF あたりの体積は Br 塩よりさらに大きい。) さらに、最も単純な考え方をしてしまえば、体積が大きくなれば BEDT-TTF 分子間の移動積分は小さくなりバンド幅 W はより小さい値になるはずで、 U_{eff}/W では大きくなる。これでは電気抵抗から得られたこの相図とは逆の順番になってしまう。何故このような一見矛盾したことが起こるのかは、ダイマーモデルの当否とも関連する重要な問題であり、本論文で構造面から詳しく研究をおこなった。

anion	h8-Cl[34]	d8-Br	h8-Br[34]
a(Å)	12.977(3)	12.948(1)	12.942(3)
b(Å)	29.979(4)	29.987(5)	30.016(4)
c(Å)	8.480(2)	8.539(1)	8.539(3)
V(Å ³)	3299(1)	3315(1)	3317(1)

表 1.1: κ -(BEDT-TTF)₂X の室温での格子定数。h8-Br 塩と h8-Cl 塩は [34] による。

さて、鹿野田らの相図を見ると大きく 4 つの領域に分けられている。そして、それぞれの領域が常磁性絶縁相、反強磁性絶縁相 (スピンキャンティングによる弱強磁性を伴う)、常磁性金属相、超伝導相とされている。まず以下の節では、この相図の各領域がこのように分類されている実験的根拠について見ていくことにする。そして節 1.2.5, 1.2.6 で鹿野田らのこの相図の解釈について述べる。

1.2.3 電気伝導

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br と κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の電気抵抗の圧力依存性を図 1.10, 1.11 に示す。

常圧での電気抵抗を比較したものが図 1.12 である。

化学圧力、物理圧力ともに圧力が加わると絶縁体から金属へと変化していく温度 (転移点が明確に定義できないので以下、クロスオーバー温度と呼ぶ。) が高温へとシフトしていくのが見て

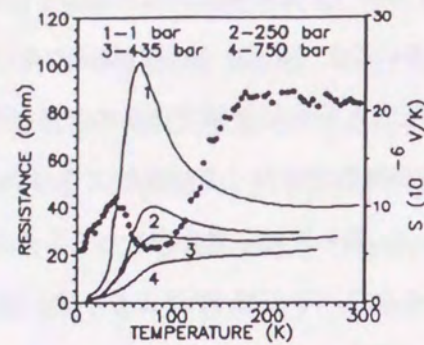


FIGURE 1
Temperature dependencies of resistance at different pressures (solid lines) and thermopower at ambient pressure (o)

図 1.10: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の電気抵抗の圧力依存性 [21]

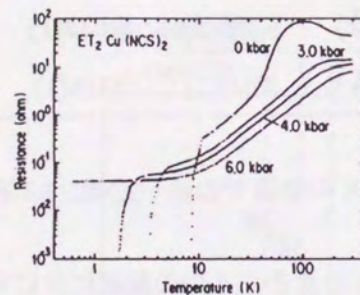


図 1.11: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の電気抵抗の圧力依存性 [22]

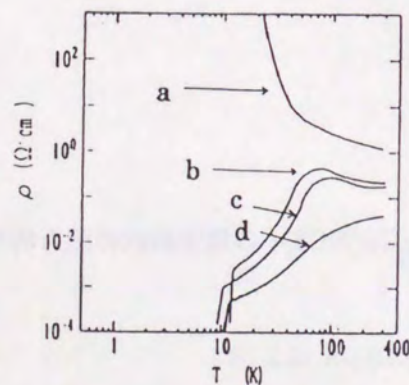


Fig. 11.23. Temperature dependence of the resistivity of (a) κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl, (b) κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, (c) κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ and (d) κ -(ET) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$]

図 1.12: κ -BEDT-TTF 錯体の電気抵抗に見る化学圧力効果 [2, pp. 442]

取れる。(ただし、前に述べたように化学圧力では unitcell の体積は逆に増える。) また、物理圧力の効果を見る限り、超伝導転移温度は圧力とともに低下する傾向にある。これらの様子は、前述の概念的な相図にも表現されている。

1.2.4 帯磁率, NMR の測定結果

まず、宮川らの κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl の 1 H-NMR の結果 [24] を見てみることにする。図 1.13 に示したのは 1 H-NMR の $(T_1T)^{-1}$ である。室温から 200 K 付近までの変化は電子からの寄与によるものではなく BEDT-TTF 分子末端のエチレン基のフラッターリングによるものと解釈される。エチレン基のフラッターリングからの寄与がなくなった 160 K 以下の領域では、 $(T_1T)^{-1}$ は徐々に増大し特に 27~26 K で発散的に増大しピークをつくる。この 27 K の異常から、磁気的な転移が示唆される。

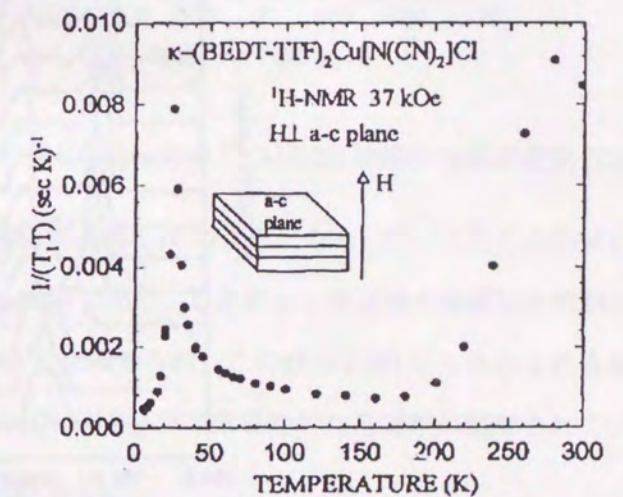


FIG. 1. $(T_1T)^{-1}$ of a single crystal as a function of temperature. A field of 37 kOe was applied perpendicular to the conducting a - c plane.

図 1.13: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl の 1 H-NMR の $(T_1T)^{-1}$ の温度変化 [24]

対応する温度領域の線形の変化は図 1.14 のようになる。問題の 27 K からピークが 3 つに分裂をはじめ、低温になるほど大きく分裂している。この分裂は転移点以下で不均一な局所磁場が BEDT-TTF の水素のサイトに生じたことを示しており、反強磁性的な転移を意味している。また、分裂後に 3 つの明瞭なピークをなしていることから、局所磁場は離散的なものでなければならず、この反強磁性的秩序相が格子に対して整合的なものであることを示している [24]。さらに水

素サイトに生じる局所磁場についての解析と 20 G という分裂幅から BEDT-TTF 2 量体あたりのスピンの $0.4 \sim 1.0 \mu_B$ と見積もられている [7, 23, 24]. 宮川らは, この $0.4 \sim 1.0 \mu_B$ という値が TMTSF 系の SDW (例えば, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の場合, $0.08\mu_B$) と比べてかなり大きいこと, 室温構造を基にしたフェルミ面からは結晶格子と整合波数の SDW はあまり期待できないことなどを根拠に, κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の磁気的な秩序相は SDW ではなく反強磁性絶縁相であると結論している [24]. ただし, 金属クロムの SDW は $0.62\mu_B$ の振幅を持っている. κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の絶縁相が SDW であると主張しているグループも (少数派ではあるが) 現に存在している.

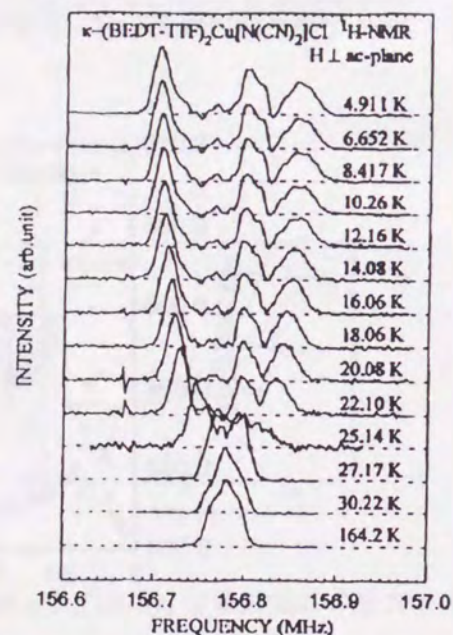


FIG. 2. NMR spectra of a single crystal in a field perpendicular to the conducting *a-c* plane at different temperatures.

図 1.14: κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の ^1H -NMR の線形の温度変化 [24]

さらに河本らによる粉末 ^{13}C -NMR の線形 [23] を図 1.15 に示す. 低温まで中央に残るピークは微細結合が小さいアニオン層か, あるいは 1 % 程度の確率で存在する BEDT-TTF 分子末端の ^{13}C からの寄与と考えられている [7]. 反強磁性の寄与は吸収線の顕著な広がりによって現れており 50 ~ 60 K 付近の高温側から転移点に近づくにしたがって徐々に広がっている. 転移点以下では吸収線はさらに大きくひろがり, ついには観測できなくなる. このような ^1H -NMR との違いは ^{13}C が感じる反強磁性秩序による変動磁場が大きすぎるためであると解釈されている [7].

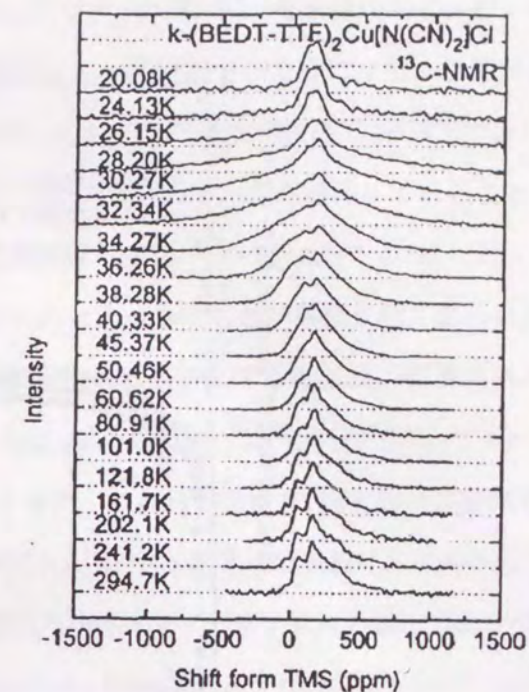


図 1.15: κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の ^{13}C -NMR の線形の温度変化 [23]

河本らによると一連の κ 塩の静帯磁率は図 1.16 のようになる [23]. これらの物質の内殻電子によるコア反磁性は $-4.7 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ であり, したがって高温域の温度依存性が小さい領域の常磁性磁化率は $4.5 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ と見積もられ, この値は ESR から求められる値と一致する. 絶縁相である κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ で常磁性的な帯磁率が観測されていることから, バンド絶縁体ではないことが示される [7].

これより低温側の 50 ~ 60 K では, κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の ^{13}C -NMR では次第に吸収線の幅が増大していく. この領域で静帯磁率は減少しているが, 反強磁性的なゆらぎが発達し秩序状態へと近づいているという解釈が可能である [7].

さて, ここまでの温度領域で 3 つの塩の全てに同じ傾向が見られることから, 金属相であっても反強磁性的なスピンゆらぎが発達しかけていることが示される. この傾向は, これら 3 つの塩の ^{13}C -NMR の $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性に, より明確に現れる [23]. (図 1.17)

どの塩でも, $(T_1T)^{-1}$ は室温から 200 K まではほぼ一定で, これより低温で次第に増大する挙動を示し, 室温から 75 ~ 80 K まではほぼ同じ値である. 特に同じ晶系に属する Br 塩と Cl 塩の一致度は高い. 75 ~ 80 K を境に κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩は異なった振る舞いを見

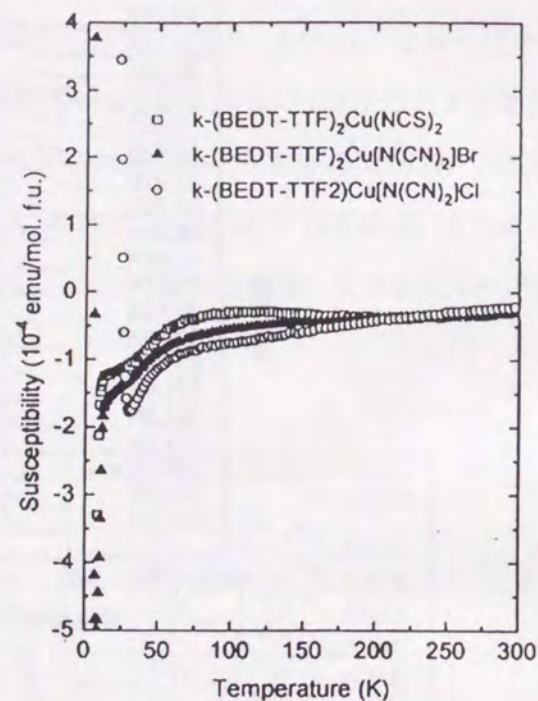


図 1.16: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X の静帯磁率 [23]

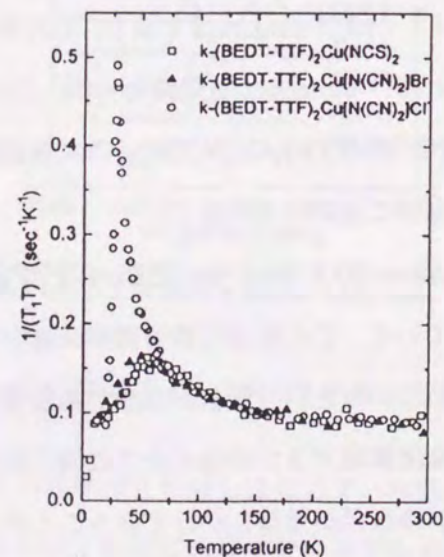


FIG. 10. Temperature dependence of $(T_1T)^{-1}$. Δ : Cu[N(CN) $_2$]Br; \square : Cu(NCS) $_2$; \circ : Cu[N(CN) $_2$]Cl.

図 1.17: κ -(BEDT-TTF) $_2$ X 粉末試料の ^{13}C -NMR の $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性 [23]. ただし, T_1^{-1} は磁化回復曲線の初期勾配から定義 (超微細結合定数の異方性が強い)

せ, 26~27 K で反強磁性転移を反映した発散的なピークを形成する. この反強磁性転移に先立つ 3 つの塩に共通な 200~60 K での $(T_1T)^{-1}$ の増大は, 反強磁性的なスピンゆらぎを反映していると解釈される [7, 23]. 仮に電子相関のない遍歴電子の立場に立ち, 室温での超微細結合定数と χ_{spin} からコリング則を仮定して計算した $(T_1T)^{-1}$ は実測値の 1/10 以下であり一致しない [7]. これは室温にあっても電子相関のため既にスピンのゆらぎが存在していることを示唆している [7]. (ただし完全に局在したスピンの描像では $(T_1T)^{-1}$ は一定は出てこない [7].) 超伝導体となる Br 塩 NCS 塩では, やがてこの反強磁性的なスピンゆらぎが抑制され, さらに低温では超伝導相が実現される. 超伝導体で $(T_1T)^{-1}$ が減少に転じる直前の温度は, 伝導面内の電気抵抗の温度依存性をもっとも大きい温度と一致する (κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ で 50~60 K, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br で 40~50 K) また, これらの塩が Cl 塩と異なる挙動を示し始める 80~70 K 付近で, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br では電気抵抗曲線に小さなへこみ (以下, ディップと呼ぶ. ここでヒステリシスや冷却依存性もある), 格子定数の温度変化の異常 [26, 27, 28] などがみられる. κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ ではそのような電気抵抗のディップや格子定数の異常は観測されないが, ラマン散乱で 80 K 付近に格子に起因する異常が見つかった [30].

低温で反強磁性体となる κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl であるが, ここで再び帯磁率 (図 1.16) に目を転じると 27 K 以下の領域で大きな帯磁率を示しているのが目につく. この温度域での単結晶試料について各温度での磁化の磁場依存性の測定結果 [24] には, 大きな異方性が見られる. (図 1.18) 伝導面に垂直な方向の磁場依存性 (図下段) にステップが見られ, 反強磁性相でのスピンフロップに対応するものと解釈されている. 一方, 伝導面に平行な方向 (図上段) では, 23 K 以下でヒステリシスがみられ強磁性的な振る舞いを示している. これから, 反強磁性秩序の容易軸が伝導面に垂直であり, 23 K 以下では伝導面に平行な方向に自発的に傾いて (スピンキャント) していること (弱強磁性) が結論される [24]. (27 K まで弱強磁性の前駆現象が見られる.)

ここまで κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X の物質について述べてきたが, 次に鹿野田らの相図では相境界線上にある重水素置換体 d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br について見てみる.

この塩では低温での電子状態に顕著な冷却速度依存性があることが特徴的である, このことを反映し急冷時には急冷開始温度 T_q に対しても依存性がある. 交流帯磁率と ^{13}C -NMR の $(T_1T)^{-1}$ の実験結果を図 1.21 に示す [25]. 急冷時には超伝導信号はほとんど観測できず, かわりに反強磁性秩序状態や, 反強磁性的なゆらぎのある状態が観測される. これらは, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl の測定結果と定性的に一致する. これに対し, 徐冷すると超伝導の部分と

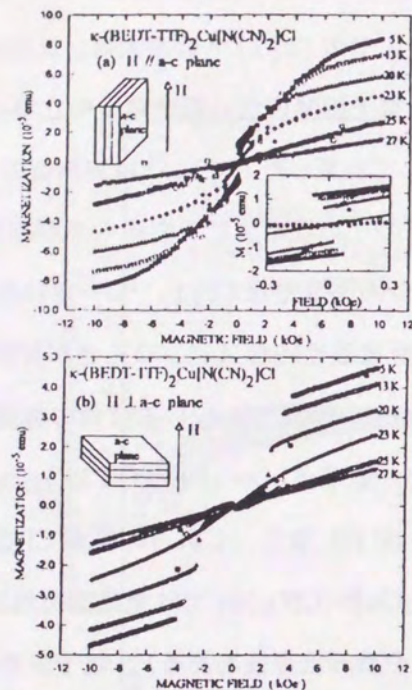


FIG. 4. Magnetization of a single crystal at different temperatures under the field (a) parallel and (b) perpendicular to the conducting *a-c* plane. Hysteretic behavior at low fields is expanded in the inset.

図 1.18: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl 単結晶の磁化の磁場依存性 [24]

反強磁性の部分とが混在する状態になる。また、 ^{13}C -NMR の $(T_1T)^{-1}$ では徐冷時に 30 K 付近に、小さな山をつくるが、これは常磁性+反強磁性のスピンのゆらぎ相がこの温度で一旦、金属相に入り、その後、反強磁性絶縁相になり続いて超伝導転移を起こしたものと解釈されている。この実験に対する河本らの解析によれば、徐冷時は超伝導部分の体積が 20% 程度、急冷時には 1~2% に相当し残りは反強磁性相となっているという。冷却速度に依存する変化は電気抵抗の測定でも観測されている [31]。

なお、ここで述べた電気抵抗の冷却速度依存性は、Br 塩に固有のものであり、水素体 h κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br においても、急冷時には超伝導と絶縁状態（反強磁性かどうかは明らかではない）との競合を示す報告があることを注意しておく。これに比べ、Cl 塩では急冷の効果の報告は全くない。これらは、Br 塩でのみ観測される 2c の変調構造もしくは、エチレン基の配向に関連していると予測されてきた。この冷却速度依存性の理由についても本研究では、以後明らかにしていく。

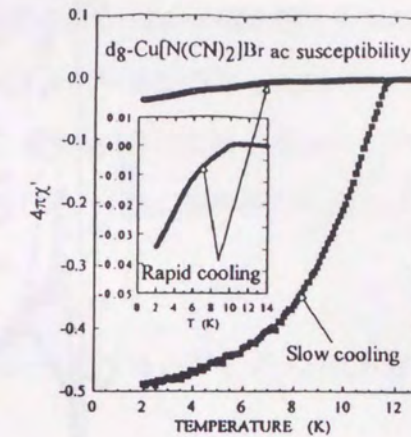


FIG. 2. ac susceptibility of a deuterated κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br crystal after slow or rapid cooling. The ac field is applied perpendicular to the layer. The results after rapid cooling are expanded in the inset.

図 1.19: d κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の ac 帯磁率 [25]. 急冷 (over 100 K/min.) と徐冷 (~ 0.2 K/min.) の場合

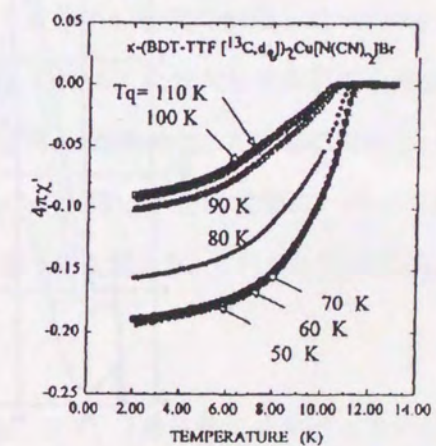


FIG. 5. ac susceptibility of a deuterated κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br crystal after rapid cooling from various T_q . For details of the process, see text.

図 1.20: d κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の ac 帯磁率 [25]. 急冷 (20 K/min at most.) を開始する温度による違い。

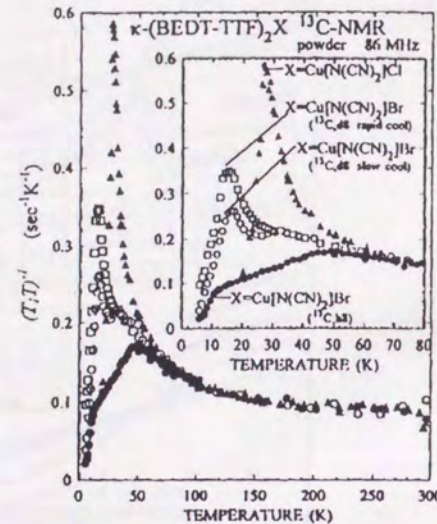


FIG. 4. ^{13}C nuclear spin-lattice relaxation rate of κ -(BEDT-TTF) $_2$ X. The low-temperature region is expanded in the inset.

図 1.21: d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の ^{13}C -NMR の $(T_1T)^{-1}$ [25]. 冷却速度による違い.

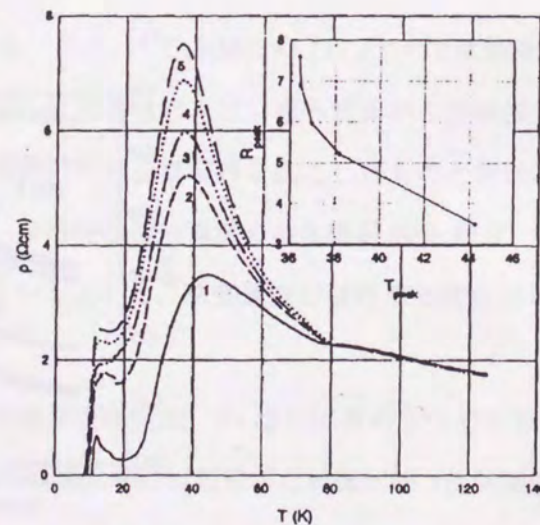


FIG. 2. Resistivity as a function of temperature for a sample cooled at different rates. Curves 1 to 5 correspond to a cooling rate of 1, 10, 15, 30, and 60 K/min, respectively. The inset is a plot of the peak resistivity versus peak temperature.

図 1.22: d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の電気抵抗 [31]. 冷却速度による違い.

1.2.5 ダイマーモデル

さて、次は κ 型 BEDT-TTF 錯体の相図をどのように理解するかが問題である。電子構造を単純にとらえた時には、バンドは 3/4 filled であり、Mott 相を期待するのは難しい。十倉 [33] は BEDT-TTF の 2 量体をユニットと考えたダイマーあたりの on site Coulomb 反発; U_{dimer} が重要な役割を果たしている可能性を指摘し、鹿野田 [7] はこれを受けて κ 型 BEDT-TTF 塩についての観測結果から、先に述べた相図を提唱した。十倉、鹿野田らに従えば、ダイマー上の on site Coulomb 反発は以下ようになる。

1. BEDT-TTF 分子が 2 量体 (ダイマー) 化するとダイマー内に大きい移動積分 $|t_{\text{dimer}}|$ が生じる。
2. $|t_{\text{dimer}}|$ が充分大きくなると、バンドは上部バンドと下部バンドに分裂する。全体で 3/4 filled であることから上部バンドは half filled と見なせるようになる。(上下のバンド幅: W_u , W_l への寄与はダイマー間の t_{inter} からのものが大きい。) バンドの分裂幅はおおよそ $|2t_{\text{dimer}}|$ となる。
3. また、ダイマーをユニットとしたときの on site Coulomb エネルギー; U_{dimer} はおおよそ $|2t_{\text{dimer}}|$ に近い値となり、 $|2t_{\text{dimer}}|$ が大きくなると、 U_{dimer} も比例して大きくなる。
4. まとめて、BEDT-TTF 分子の 2 量体化の程度に対応した on site Coulomb 反発をあらわす $|2t_{\text{dimer}}|$ が、上部バンドの幅: W_u に比べて充分大きくなれば、系は Mott 絶縁体となる。
5. κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl は Mott 絶縁体化した状態に対応し、h8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br や κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ が金属状態に、d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br が金属-Mott 絶縁体相境界線上に位置する。これらの違いは $U_{\text{eff}}/W_u \sim |2t_{\text{dimer}}|/W_u$ の大きさの違いによる。

以下に詳しくダイマーモデルをのべる。まず、2 量体化によるバンドの分裂幅であるが、実際、この系ではバンドが 2 つに分裂していることは既に図 1.7 で示しておいた。これは次のように定性的には説明できる。結晶全体の波動関数は分子の HOMO の重なりで作られる。ダイマーのなかでエネルギー準位が ϵ_0 である 2 つの分子の HOMO が重なり合って新たな 2 つのエネルギー準位をつくるとすると、ひとは結合性軌道、もう一方は反結合性軌道となり、エネルギーは、それぞれ $\epsilon_0 - |t_{\text{dimer}}|$ と $\epsilon_0 + |t_{\text{dimer}}|$ となるはずである (図 1.23)。従って 2 準位間の分裂幅は $|2t_{\text{dimer}}|$ と

なる。さらにこれにダイマー間の HOMO の重なり（ダイマー内の重なりより小さい）が加わり、それぞれの準位が幅 W_l , W_u を持ったバンドとなる。上部バンドと下部バンドの分裂幅はおおよそ $|2t_{dimer}|$ となる、ただし、2つのバンドの間のエネルギーギャップ E_g はそれぞれのバンドが幅を持つためこれよりは多少小さくなる。（バンド幅はダイマー間の移動積分 t_{inter} によって変化する）

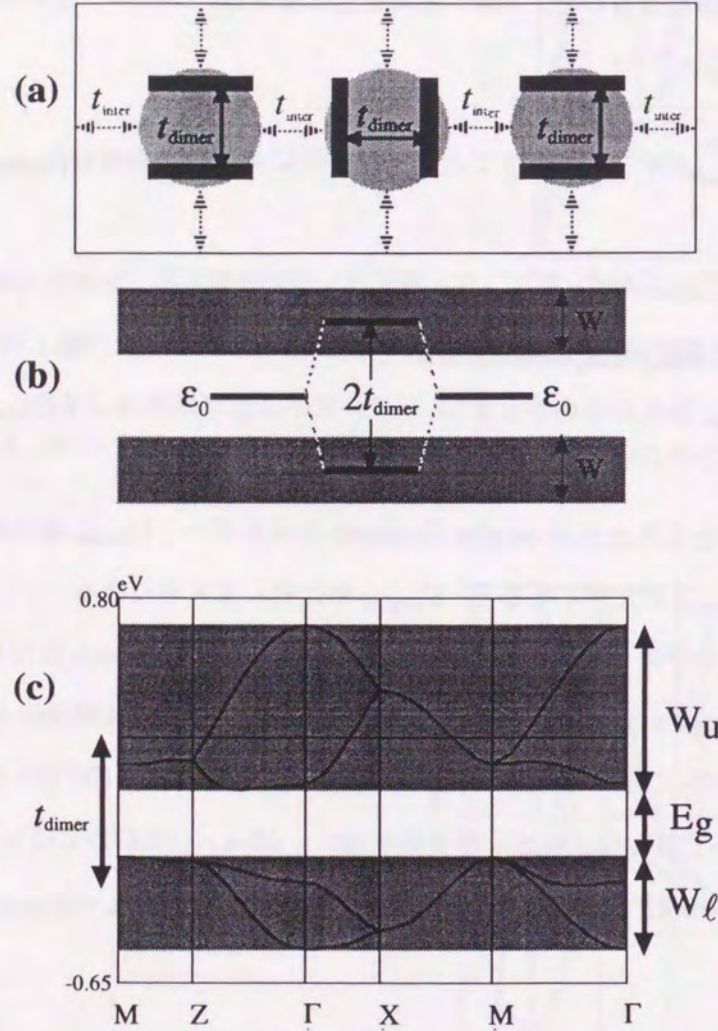


図 1.23: 2 量体化とバンドの分裂. (a) 分子の 2 量体化, (b) バンドの分裂 (模式図), (c) 実際のバンド図

ダイマーユニットの on site Coulomb エネルギー U_{dimer} の導出は、ダイマー内の 2 サイトのみに考えた簡単な Hubbard モデルで以下のようにして導くことができる。ダイマーのハミルトニアン \mathcal{H} は、BEDT-TTF 分子自体の on site Coulomb エネルギーを U 、ダイマー内の移動積分を

$t (= t_{dimer})$ として、

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \tilde{n}_{i\sigma} \tilde{n}_{i-\sigma} \quad (1.2.1)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^{\dagger}$, $c_{i\sigma}$ はそれぞれサイト i にあるスピン $\sigma (= \pm 1)$ の電子の生成、消滅演算子、 $\tilde{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ はその数演算子である。各サイトの軌道を $\phi_a(r)$, $\phi_b(r)$ とし、これらは直交しているとする。波動関数の方は、

$$|a \uparrow, a \downarrow\rangle = \phi_a(r_1) \phi_a(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \quad (1.2.2)$$

$$|b \uparrow, b \downarrow\rangle = \phi_b(r_1) \phi_b(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \quad (1.2.3)$$

$$|a, b; S=0, S_z=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) + \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \} \times (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \quad (1.2.4)$$

$$|a, b; S=1, S_z=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) - \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \} \times (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) \quad (1.2.5)$$

ここで、 $|\uparrow\rangle = \alpha$, $|\downarrow\rangle = \beta$ とした。

これらの波動関数を基底とし以下の関係

$$\langle a \uparrow, a \downarrow | t_{aa} c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{a\uparrow} | a \uparrow, a \downarrow \rangle = \epsilon_0 \quad (1.2.6)$$

$$\langle a \uparrow, a \downarrow | t c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{b\uparrow} | a \uparrow, b \downarrow \rangle = t \quad (1.2.7)$$

$$\langle a \uparrow, a \uparrow | \tilde{n}_{i\sigma} \tilde{n}_{i-\sigma} | a \uparrow, a \uparrow \rangle = 0 \quad (1.2.8)$$

$$\langle a \uparrow, a \downarrow | \tilde{n}_{i\uparrow} \tilde{n}_{i\downarrow} | a \uparrow, a \downarrow \rangle = 1 \quad (1.2.9)$$

を用いれば、ハミルトニアン行列は、

$$\begin{pmatrix} 2\epsilon_0 + U & 0 & \sqrt{2}t & 0 \\ 0 & 2\epsilon_0 + U & \sqrt{2}t & 0 \\ \sqrt{2}t & \sqrt{2}t & 2\epsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (1.2.10)$$

となる。ここで左上の 3 行 3 列部分は 1 重項状態に対応し、この部分の固有方程式を解くと固有値は、

$$E_{\pm}(S=0) = 2\epsilon_0 + \frac{U}{2} \{ 1 \pm \sqrt{1 + (4t/U)^2} \} \quad (1.2.11)$$

$$E_1(S=0) = 2\epsilon_0 + U \quad (1.2.12)$$

3 重項状態の固有値は

$$E_0(S=1) = 2\epsilon_0 \quad (1.2.13)$$

となる。これらのうち最低準位は 1 重項状態の $E_-(S=0)$ 、その上が 3 重項状態の $E_0(S=1)$ である。2 電子の最低準位と 1 電子の最低準位 $\epsilon_0 - |t_{dimer}|$ との差が実効的な U_{eff} であるとする、

$$U_{eff} = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} + 2|t| \quad (1.2.14)$$

ここで $U \sim 1\text{eV}$, $t \sim 0.2\text{eV}$ であることから, $U \gg 4t$ の近似のもとで, $U_{eff} \approx 2t_{dimer}$ を得る。

従って, $|2t_{dimer}|$ がある程度以上大きいときバンドは上下に分裂し, 上の伝導バンドは half filled バンドとなる。 $|2t_{dimer}|$ が更に大きくなると実効的な on site Coulomb エネルギーも大きくなり, やがて Mott 絶縁体となる。これがダイマーモデルの骨子である。

1.2.6 ハートリーフック計算

十倉, 鹿野田らの指摘の後, 木野・福山による κ -(BEDT-TTF)₂X 系についてのハートリー・フック計算が行われた [35]。彼らは, 室温での移動積分の値を使い, BEDT-TTF 分子の on site Coulomb エネルギー U や t_{dimer} を変化させたときの基底状態について相図を描いている。(超伝導になるかどうかは, 計算の対象外である。) この相図を図 1.24, 1.25 に示す。

定量的な違いはあるものの, やはり $|t_b| (=|t_{dimer}|)$ が大きくなると反強磁性絶縁相が安定化することが計算でも示されている。また, 反強磁性相でのスピン配置は, ダイマー内では同じ向き, ダイマー間では反強磁性的に秩序化している。このスピン配置は実験結果を良く再現している。ただし, この理論計算で取り扱っている領域は, バンド幅と電子相関が同程度であり, ハートリーフック計算から厳密な結果が得られる保証はない。

このように, 絶縁相がダイマー化による Mott 相であるという可能性が次第に高まってきたが, 理論を検証するのに必要な低温での結晶構造データがない点が問題であった。すなわち, Mott 相といわれる相で実際に超伝導相よりダイマー性が強いのかどうかという点が検証されていなかった。また, Br 塩で観測される冷却速度に依存した基底状態の変化もダイマーモデルの枠組みで理解できるかという点も, 明らかではなかった。これとは異なる立場, つまり冷却速度に依存して BEDT-TTF 分子のエチレン基の部分で構造の無秩序化が起こり, これが絶縁化の原因であるという主張もある。

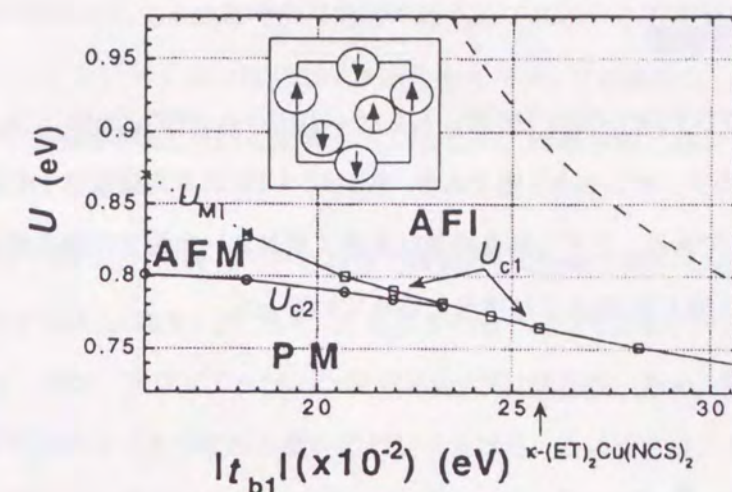


Fig. 9. HF phase diagram of κ -(ET)₂X on the plane of $|t_b|$ and U . An arrow shows the case for κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. The inset indicates alignment of spin moments in the ordered phase. Solid and dotted lines are guides for the eye.

図 1.24: HF 計算による κ -(BEDT-TTF)₂X 系の相図 [35], 破線はダイマーモデルに基づき $U_{eff} = 0.28\text{ eV}$ とした場合の計算。AFI, AFM, PM はそれぞれ反強磁性絶縁相, 反強磁性金属, 常磁性金属を表す。

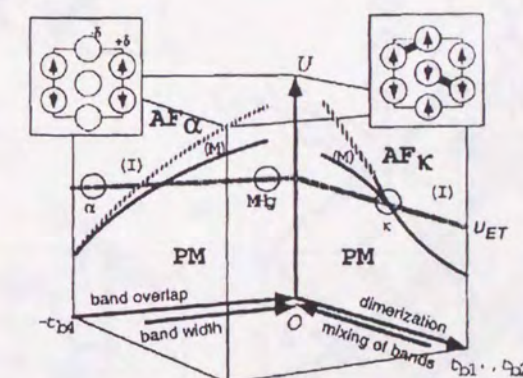


Fig. 3. A schematic view of phases of α -(ET)₂I₃, (ET)₂MHg(SCN)₄, and κ -(ET)₂X-type compounds derived from the results of HF calculations. AF _{α} and AF _{κ} are the antiferromagnetic ordered phase for α - and κ -type compounds, respectively. (I) and (M) imply insulating and metallic phases, respectively.

図 1.25: HF 計算から予想される相図 [36]。AF α , AF κ , PM はそれぞれ α 型結晶の反強磁性絶縁相, κ 型結晶の反強磁性金属, 常磁性金属を表す。右上挿入図中の太線はダイマーを表している。

1.3 θ -(BEDT-TTF) $_2$ MM'(SCN) $_4$ 系有機導体

1.3.1 結晶構造

θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ もまた κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X と同じく, BEDT-TTF 分子と-1 価のアニオンの 2:1 塩であり, BEDT-TTF の平均価数は 1/2 価となり形式的にはバンドは 3/4 filled である. ただし結晶構造は大きく異なる. 室温での構造は森初果らによって明らかにされており, 図 1.26 のような構造となっている [45].

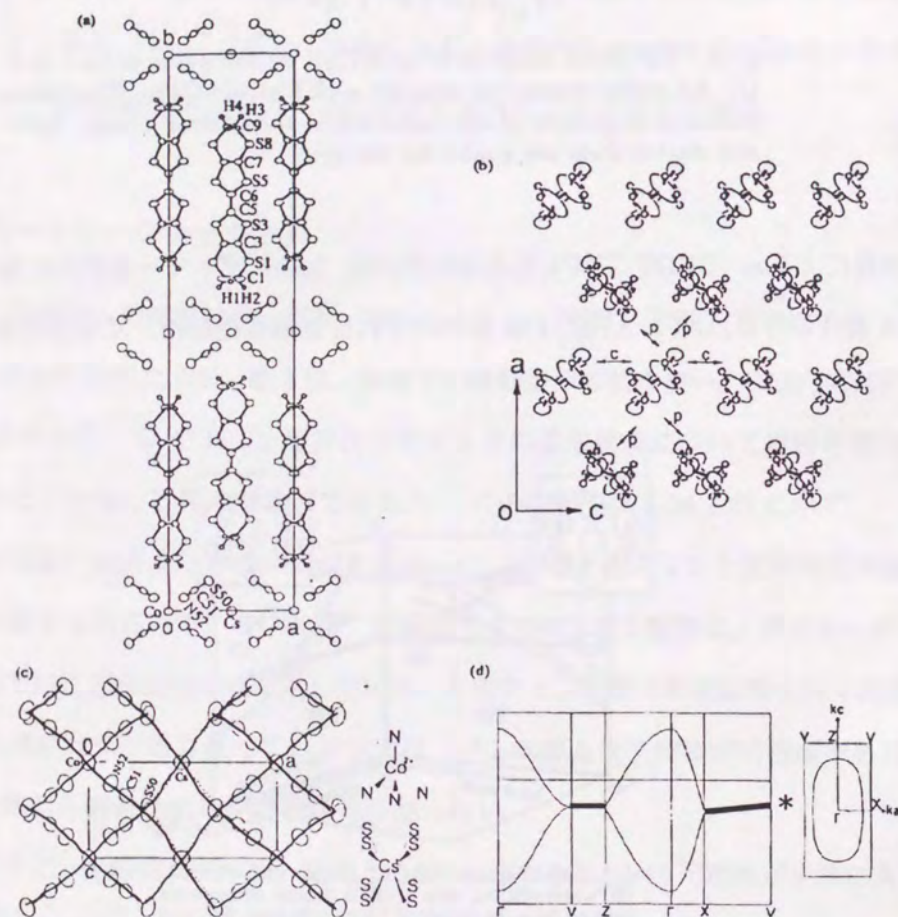


図 1.26: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ の室温での結晶構造 [45].

a - c 伝導層の中での BEDT-TTF 分子のパッキングは c 軸方向に伸びる BEDT-TTF カラム 2

本からなっており, 隣接するカラム間ではカラム軸に対する BEDT-TTF の分子面の傾き方が反対向きになっている. 晶系は orthorhombic であり空間群は I_{222} である. この空間群はどの軸にも 2_1 螺旋対称を持ち, プリュアンゾーン端ではバンド構造に全くギャップは開かない. BEDT-TTF 分子は b 軸上にあつて分子長軸が b 軸と平行に配置しているため, 結晶学的に独立な BEDT-TTF は 1/2 個となっている.

伝導面内での BEDT-TTF 間の有限の大きさをもつ移動積分は c 軸方向の t_c と $(a+c)/2$ 方向の t_p の 2 種類で, その大きさは $t_p(10.9 \times 10^{-4} \text{ eV}) \gg t_c(0.3 \times 10^{-4} \text{ eV})$ である (カラム間 \gg カラム内). ダイマー形成はなく, かつ, プリュアンゾーン端でギャップは開かないため, 伝導面内には分子 2 個あるのにも関わらず, バンドはつながり単一のバンドとなる. この点では, ダイマー形成によってバンドが 2 本に分裂した κ 塩とは根本的に異なる. 従つて, θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ では κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X のような実効的な half filled にはなっておらず, 純粋な 3/4 filled と見なせる. また, フェルミ面は楕円に似た 2 次元的なものである.

アニオン層は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X より厚く, CsCo(SCN) $_4$ が a - c 平面内で立体的に編み目をなすように $a \pm 2c$ 方向に伸びている. (逆格子ベクトルで書き直すと, $2a \pm \pm c^*$ 方向にあたる.)

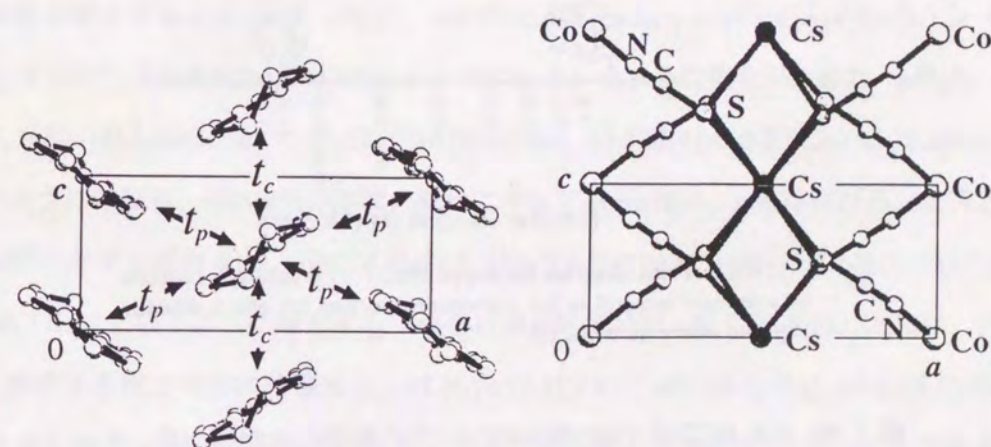


図 1.27: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ の a - c 面の図. 左 BEDT-TTF 層, 右アニオン層.

1.3.2 相図

θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ を含む θ 型 BEDT-TTF 錯体について森初果らによって提案されている概念的な相図 [46] を示す (図 1.28 参照)。

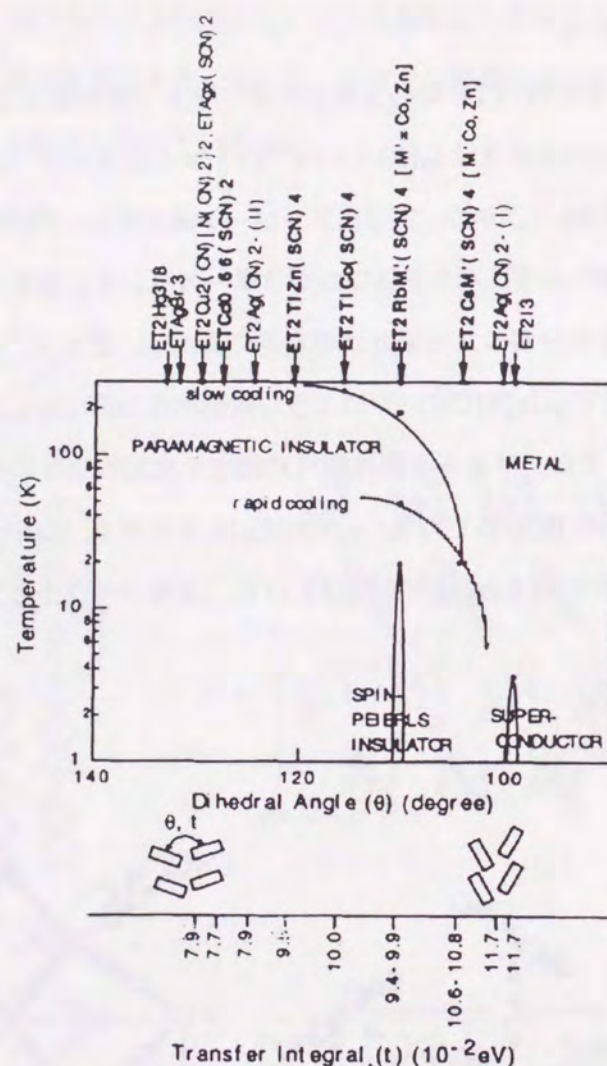


FIG. 8. Phase diagram for θ -type BEDT-TTF salts as a function of a transfer integral in the transverse direction (t) and a dihedral angle of donor columns (θ).

図 1.28: θ 型 BEDT-TTF 錯体についての概念的な相図 [46]

この相図に含まれる物質は θ 型で、今回研究の対象とした θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ と類似の構造をもつ。相図の横軸が dihedral angle あるいは transfer integral となっているのは、それぞれカラム間の BEDT-TTF 分子 2 面角 θ (図 1.29) とバンド幅を左右する移動積分 t_p (図 1.30) である。この 2 つのパラメータは現実の θ 型結晶では負の相関があることが実験的にわかってい

る。図 1.28 では unitcell の体積は左側の方が小さく右側に行くほど大きい。MM'(SCN)₄ の M が変化するにつれて体積が変化する。すなわち、Cs⁺ [2077(2)Å³(θ -CsZn), 2074(3)Å³(θ -CsCo)] > Rb⁺ [2047(5)Å³(θ -RbZn), 2047(2)Å³(θ -RbCo)] > Tl⁺ [2017(5)Å³(θ -TlCo)] である。相図では、体積が減少し BEDT-TTF 分子のパッキングが密になるにも関わらず移動積分が減少しバンド幅が狭くなるのは、以下のようにして解釈されている。

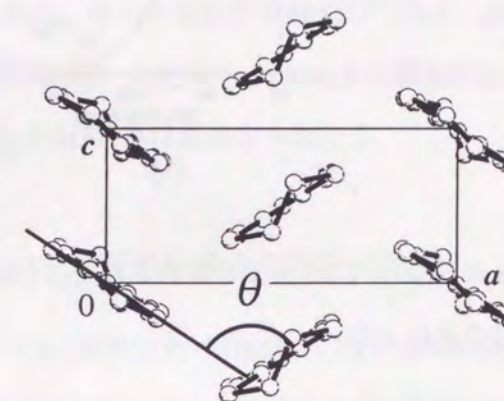


図 1.29: BEDT-TTF 分子 2 面角 θ の定義

体積が減少すると同時に、 c 軸は、4.870(4)Å(θ -CsZn), 4.873(4)Å(θ -CsCo) > 4.65(1)Å(θ -RbZn), 4.650(5)Å(θ -RbCo) > 4.50(1)Å(θ -TlCo) というように縮むが、他方、 a 軸は、9.816(4)Å(θ -CsZn), 9.804(4)Å(θ -CsCo) < 10.175(9)Å(θ -RbZn), 10.176(6)Å(θ -RbCo) < 10.393(7)Å(θ -TlCo) というように伸びる。unitcell の体積の減少に伴って c 軸は縮み、 a 軸は伸びる、結果としてドナーカラム間の分子 2 面角 θ が、105°(θ -CsZn), 104°(θ -CsCo) < 111°(θ -RbZn), 111°(θ -RbCo) < 116°(θ -TlCo) というように増大する。(森らの模式的説明図・図 1.30 参照) さらに、バンド幅を主として決定する横方向の移動積分 (t_p) は $|t_p| = 10.8(\times 10^{-2} \text{ eV})(\theta\text{-CsZn})$, $10.6(\theta\text{-CsCo}) > 9.4(\theta\text{-RbZn})$, $9.9(\theta\text{-RbCo}) \sim 10.0(\theta\text{-TlCo})$ というようにわずかに減少する。($t_c \ll t_p$ であるためバンド幅 W は主に t_p によって決定され、 $W = 0.88(\times 10^{-2} \text{ eV})(\theta\text{-CsZn})$, $0.86(\theta\text{-CsCo}) > 0.78(\theta\text{-RbZn})$, $0.82(\theta\text{-RbCo}) \sim 0.82(\theta\text{-TlCo})$ というように減少する。) [46]

まとめると、化学置換による分子の回転 (2 面角 θ の増加) は横方向の移動積分 t を減少させ、バンド幅を狭くする。 U が結晶形によらないとの仮定を用い、森らは、相図の左側ほど U/W

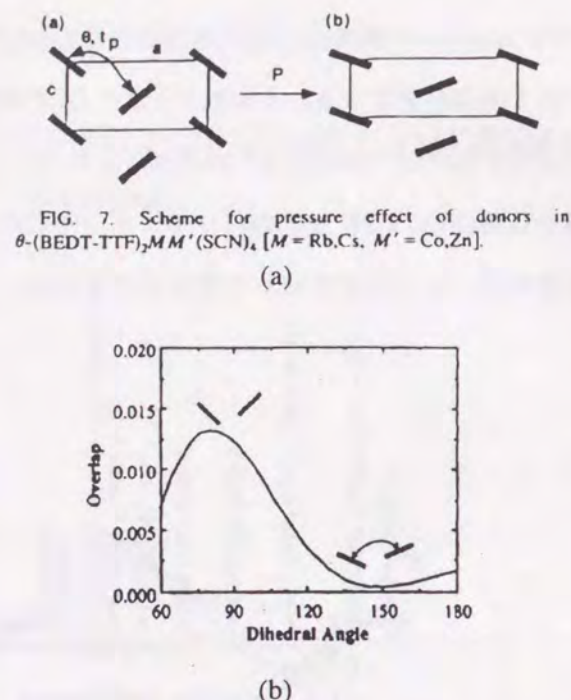


FIG. 7. Scheme for pressure effect of donors in θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M = Rb, Cs, M' = Co, Zn].

図 1.30: (a) θ 型結晶の格子の縮みと BEDT-TTF 分子 2 面角 θ の変化 [46], (b) BEDT-TTF 分子 2 面角 θ の変化と分子間重なり積分の変化 [47]

が大きくなり、そこで生じている絶縁相は Mott 相とした。ただし、この推論には明らかな問題点がある。 θ 型結晶では単一バンドで 3/4 filled の 2 次元的な電子構造が実現されているが、2 次元ハバードモデルによる計算によると、1/2 filled を除き、有限の U では Mott insulator は実現されることが示されているからである [63]。

相図の右端には超伝導相 θ -(BEDT-TTF)₂I₃ があり、左端には θ -(BEDT-TTF)₄Hg₈, (BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)[N(CN)₂]₂, BEDT-TTFAgBr₃, BEDT-TTFAgx(SCN)₂, (BEDT-TTF)₂Cd_{0.66}(SCN)₂ といった絶縁体がある。 θ -(BEDT-TTF)₄Hg₈, (BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)[N(CN)₂]₂, は常磁性絶縁体であることが確かめられている。本研究の対象とした θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ は、 θ -MM' 塩 [M = Tl, Rb, Cs, M' = Co, Zn] に属し、冷却にともない電気抵抗率は 50 K 付近から上昇し始め、20 K 以下で抵抗上昇が急激になる。これは、 θ -CsZn 塩でも共通である。

θ -CsCo 塩に隣接して θ -RbCo 塩が存在する。この θ -RbCo 塩は、徐冷時には 190 K 以下で $q = c^*/2$ の強い衛星反射が観測される。この温度で c 軸方向 2 倍の超格子が形成され、同時に金属-常磁性絶縁体転移を起こす [50]。さらに低温の 20 K 以下では一重項状態になる。190 K 以下の構造解析の結果、絶縁相では、分子対が形成されていることが示された [50]。ただし、この

2 量体化によってバンドギャップはほとんど開かず、ダイマー内の移動積分も 0.144 eV と小さい [50] ので、『ダイマーの Mott 相』になっているかどうかは極めて微妙である。急冷時には 190 K の転移は抑えられ、相図上のより低温のラインで金属-絶縁体が起こるが、非磁性にはならない。中村らによれば急冷相の θ -RbZn 塩の NMR 測定などでは、 θ -CsZn の 50 K 以下での磁気的な異常と似たふるまいを示す。この意味で θ -CsZn の 50 K 以下の非金属相と関連があるのは θ -RbZn の徐冷時の絶縁相ではなく、むしろ急冷時の絶縁相の方である可能性が高い [53, 54, 55, 56]。

以上のように、この θ 型結晶では、どのようなメカニズムで金属絶縁体転移が起こるのか、また電子相関がどのような役割を果たしているのかは、まだ明らかではない。少なくとも金属相では 3/4 filled であることから、森らの主張する U だけでなく、最近接の Coulomb エネルギー V も考慮する必要があると思われる。2 次元 3/4 filled 系の基底状態は理論的にも良くわかっていないので、その題材としても θ -MM' 系は興味をもたれる。

1.3.3 電気抵抗率に対する圧力効果と化学圧力効果

θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ と θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ は格子定数もほとんど同一である。両者の一番大きな違いはアニオンに磁性イオンの Co が含まれるかどうかであるが、分子のパッキングなどは、ほとんど同じである。しかも、電気抵抗率の温度依存性や金属-絶縁体転移温度の圧力依存性、ESR などから BEDT-TTF が担う部分の伝導や磁性には大きな差がないと考えられている。格子の体積や BEDT-TTF 分子のパッキングの変化などの「化学圧効果」は、前にも述べたように Cs 原子の置換によって起こる。

θ -CsCo と θ -CsZn の各圧力における電気抵抗率の温度変化は図 1.31 のようなものになる [50, 51]。常圧では室温から 50 K までは金属的な温度依存性を示すが、50 K 付近から低温では抵抗率が増加に転じ始め 20 K 以下ではより発散的に増大する。とはいえ、金属から絶縁体への変化はなめらかで明確な金属-絶縁体転移温度を定義するのは難しい。圧力を印加するとまず、金属から絶縁体へと変化していく温度（以下クロスオーバー温度）が高温側にシフトし始める。

Cs を Rb に完全に化学置換すると unitcell の体積を 30 Å³ 程度減少させる効果がある。このような化学置換による格子の変化が θ -CsCo の基底状態にどのような影響を及ぼすのか興味を持たれる。しかしながら、Cs を 100 % Rb に置換してしまうと、190 K で BEDT-TTF 分子の強い 2 量体化をとまなう全く別のタイプの一次の金属-絶縁体転移を起こしてしまい、直接比較できな

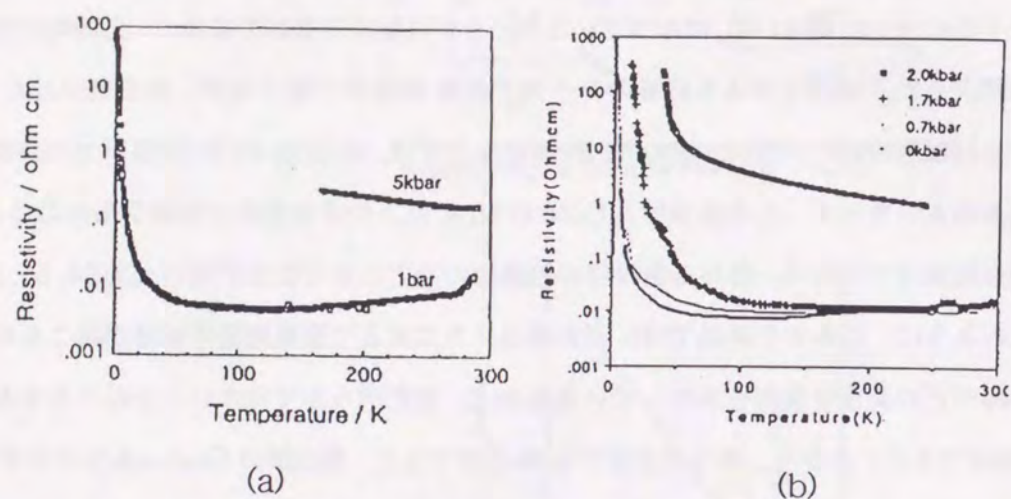


図 1.31: (a) θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の電気抵抗率 [50], (b) θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の電気抵抗率 [51]

い。最近合成された Rb との混晶系 θ -(BEDT-TTF)₂(Cs_xRb_{1-x})Zn(SCN)₄ では、 $x \geq 0.25$ 以上とすると θ -RbZn の 190 K 付近の転移は抑制されて θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ のものと同様な金属-絶縁体クロスオーバーが見られるようになる [52]。Rb の比率が上がると金属-絶縁体クロスオーバー温度は高温側にシフトする傾向を示す。 $x = 0.25 \sim 0.45$ では室温から半導体的挙動を示している。

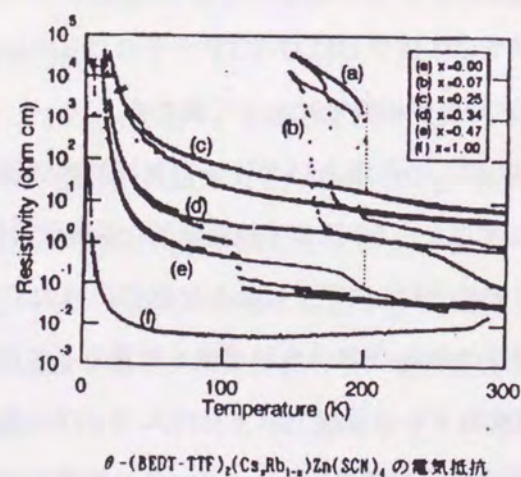


図 1.32: 混晶系 θ -(BEDT-TTF)₂(Cs_xRb_{1-x})Zn(SCN)₄ の電気抵抗率 [52]

これに対し θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ に圧力を印加すると、2.0 kbar (室温では 5.0 kbar. 低温では圧力媒体の収縮のため 3 kbar 程度減圧してしまう.) 以上の圧力を印加すると室温から

半導体的な温度依存性を示すようになる。

1.3.4 静帯磁率, NMR, ESR の測定結果

次に、 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ についての中村らによる SQUID によるスピン帯磁率 χ_{spin} と粉末試料の ¹H-NMR の T_1^{-1} の測定結果を示す。 χ_{spin} は ESR の強度から求めた値ともよく一致しており、20 K 以下で増大を見せる。しかし、反強磁性秩序は起こさない。ESR から求められた g 値の主値にも温度変化が無いことから低温でもスピンの自由度が消失しておらず、低温での絶縁体状態は CDW ではない。¹H-NMR の T_1^{-1} において、室温から 100 K まで減少するが、これは BEDT-TTF 分子末端のエチレン基の運動による緩和が低温で抑えられていく過程であると解釈される。電気抵抗率が極小となる 50 K 近傍以下で T_1^{-1} が増大している。反強磁性的なゆらぎを見ている可能性があるが、発散的な増大は見られず少なくとも 1.6 K までは Free Induction Decay には顕著な変化はみられないという。

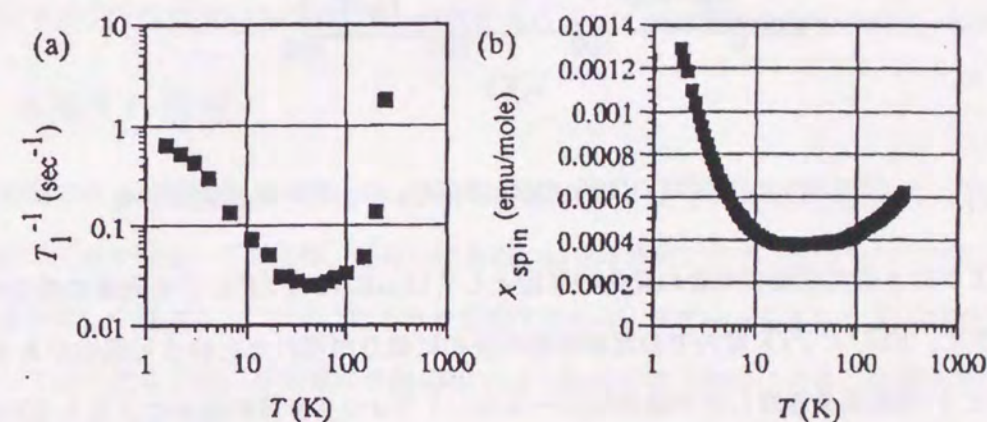


FIGURE 3 (a) Temperature dependence of the ¹H-NMR spin-lattice relaxation, T_1^{-1} , of the Zn salt. (b) Temperature dependence of the spin susceptibility of the Zn salt determined by SQUID measurement.

図 1.33: θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の χ_{spin} と T_1^{-1} [53]

ESR の g 値の主値の大きさには温度変化は見られないが各軸方向への射影には変化が見られ、 g 値の主軸の向きが温度変化していることを示唆している。低温での ESR の角度依存性の測定結果をもとにした g 値の主軸解析の結果によると、室温から緩やかな変化がみられるが、50 K 以下で変化が顕著になり、20 K 以下では変化の方向が反転し 5° ほど室温の値に戻りつつある傾

向が見られる [57].

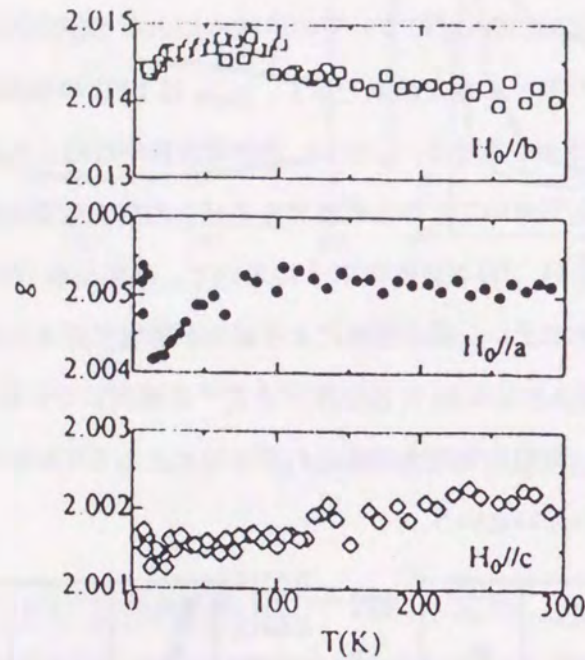


図 1.34: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ の g 値の温度変化 [54]

このような g 値の主軸の向きの変化の原因としては BEDT-TTF 分子の向きの変化の可能性がある。また、BEDT-TTF 層内での電荷密度の分布に偏りが現れたという可能性がある。また、最近の U と V の効果を考慮した予備的なハートリー・フォック計算の試みによると BEDT-TTF カラム間に電荷分布の偏りが出やすいという傾向が出ている [59].

1.3.5 ラウエ写真の測定結果

θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ および θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ については低ノイズの単色ラウエカメラによる X 線散漫散乱の測定が行われている [49]. θ -CsCo と θ -CsZn では違いはまったく観測されなかった。どちらも、120 K 以下で $q_1 = (2/3 \text{ ? } 1/3)$ と $q_2 = (0 \text{ ? } 1/2)$ 付近にスポット状の散漫散乱（以下、ディフューズスポット）が現れ始め、50 K 以下で q_2 の強度が増大することが明らかになっている。なお、 a - c 平面内の相関長は 50 ~ 70 Å であると結論されている。しかし、 k の index が「?」で示されている通り、測定された写真からは a - c 平面内の情報は得られるが b 軸方向の相関については読み取ることができない。

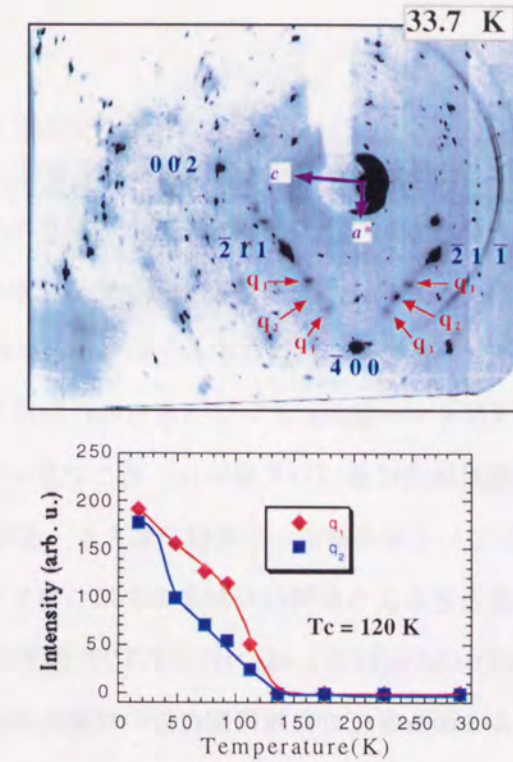


図 1.35: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ の低温単色ラウエ写真と散漫散乱の強度の温度変化 [49]

1.4 本論文の構成

本研究では、2 種類の 3/4 filled バンドをもつ BEDT-TTF 系有機電荷移動錯体の低温での絶縁化のメカニズムを探る。このため、圧力印加あるいは化学置換に伴う、電子物性の変化と構造変化との関連を詳しく調べる。このような手法を採用するのは、ダイマーモデルや β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ に関連して述べたように、有機電荷移動錯体では、構造が電子物性に大きな影響を及ぼしている可能性が常に存在するからである。

第 1 の物質系である κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X は、BEDT-TTF 分子の強い 2 量体化を受けてバンドが分裂して伝導バンドが実効的に half filled と見なせる系である。既に述べたように最近、この系について超伝導転移点より上の温度領域で見られる金属-絶縁体クロスオーバーや、低温で絶縁体となる物質の基底状態などを Mott 転移の観点から理解しようという努力がなされている。この考えに従えば、実効的な on site Coulomb エネルギー U_{eff} もまた BEDT-TTF 分子の 2 量体化の程度に左右され、系が絶縁体となるか金属なるかは U_{eff} とバンド幅との比で決定されることになる。『2 量体化の程度』の差が基底状態を決定するという考えは、確かに低温の電子物性のかなりの部分を説明することに成功している。しかし、ポイントとなる『2 量体化の程度』

について、実際にはあまり良くわかっていなかった。

この系に関する構造の議論の多くは、一種類のみの錯体の室温構造を基に、『たしかに構造上、この物質群ではダイマー性は大きい』という類いであり、異なる基底状態をもつ錯体間の低温構造を比較するという研究はこれまでされていない。つまり、反強磁性絶縁相から超伝導相まで基底状態がバラエティに富むことが、ダイマー性の強さに依存するということの検証はまだである。その意味では、ダイマーモデルはまだ『ダイマー仮説』というべきものになる。本論文ではまず、このダイマーモデルの枠組みの当否を低温構造に基づいて議論し、そこで見いだされた各種バンドパラメータの物質ごとの差異の原因について結晶構造から考察を加える。また、 κ 型-Br 塩でみられる電子物性の冷却速度依存性が構造とどのような関わりがあるかについても議論する。

第2の物質系である θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ は、BEDT-TTF 分子の2量体化がなく、したがって単一のバンドを有し、フェルミ面も常圧では楕円型に近い単純な形状をしている系である。この θ 系では U/W の関数として Mott 相として整理される相図が提唱されている。しかし、この相図にはかなり広い範囲の物質群が含まれ化学置換による構造変化は単純なものとは言えない。また、そもそも2次元 $3/4$ filled バンドで Mott 相が安定に存在できるかという基本的な疑問がある。このため、 θ -CsCo について低温での構造を、特にダイマー性の有無に着目して、詳細に調べるとともに、物理圧によって結晶格子を変化させ、どのような変化が生ずるかを観測した。

第2章では用いた実験手法の概略の説明を行い、第3章と第4章では本研究で得られた実験結果と解析の結果を示し、第5章では得られた結論について整理して示した。

第1の物質系について得られた知見は次のようなものである。

1. 化学置換の効果や冷却速度の効果によって起こる金属-絶縁体間の変化は、基本的にダイマーモデルの枠組みで理解可能である。
2. 化学置換は主にダイマー性の強さを変え、冷却速度は主にバンド幅を変える効果がある。
3. Br 塩で観測される電子物性の冷却速度依存性は $200 \sim 220$ K 以下で存在する変調構造とも、BEDT-TTF 分子のエチレン基の配向とも、関連性は低い。

また、第2の物質系について得られた知見は、

1. 10 Kbar の高圧下で他に類を見ない圧力誘起の $2k_F$ CDW 絶縁相が形成されている。これは常圧・低温の絶縁相とは全く異なる。

2. 常圧下・低温で起きる金属-絶縁体転移には、これまで知られていた2つの変調構造 q_1 , q_2 のうち、 $q_2=c^*/2$ との関連が認められ、絶縁相では q_2 は3次元的に秩序化する。この絶縁相は通常の CDW, SDW あるいは Mott 絶縁相の何れでもあり得ず、電荷秩序相であることが示唆される。

というものであった。

第2章 実験

2.1 試料

実験に用いた試料は、導電性分子結晶によく見られる黒色で光沢を持つ、電気化学的な方法 [2, pp. 448 などを参考にされたい。] で作られた単結晶である。(試料のサイズについては各実験の項目参照)

2.2 実験装置

実験はいずれもX線回折・散漫散乱の手法により行っている。超格子など長周期の微小な変調構造などの検出では、まず Bragg 反射と散漫散乱の逆格子空間での全体的な分布を見る。このために低ノイズの集光ラウエカメラ（単色ラウエカメラとも呼ばれる）を用いた。次に、積分強度やピークプロファイルなど定量的な測定のためにはX線4軸回折計で長時間計数を行った。バンド構造や結晶のパッキングを調べるためには、X線4軸回折計を利用してブラッグ反射強度データを収集して、平均構造解析を行った。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ については圧力下での測定を行っているが圧力の印加については Merrill-Basset 型のダイヤモンドアンビルセルに試料を入れて行った。

2.2.1 X線4軸回折計

低温での測定ための回折計として Huber 社製 4軸回折計 5042 を使用した。低温測定用冷凍機をマウントする都合上、この回折計はクレイドル (χ サークル, 内径 400mm) の中心が ω 軸上にないオフセンタータイプの4軸回折計となっている。

2θ , χ , ϕ , ω (図 2.2) の全ての軸は、パソコン PC9801DX により自動制御される。各軸の自動制御時のゴニオメーターの最小角度送りは 2θ , χ , ϕ が 0.01° , ω が 0.005° である。

冷凍機（エキスパンダー部）の取り付け部は ϕ 回転部にあり、そこには冷凍機ごと試料のセ

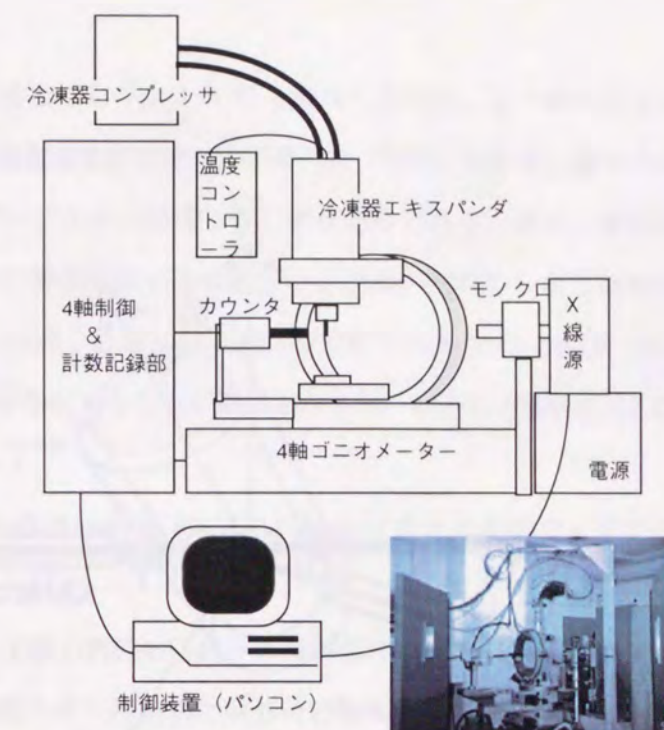


図 2.1: 4軸回折計の構成図

ンタリングをおこなえるように手動の x , y , z 方向の微動機構がそなえられている。温度制御を行わない通常タイプの4軸回折計でセンタリング機構としてよく用いられるゴニオメータヘッドは、可動部で熱接触が悪くなり試料が十分に冷えないことが多いので使用していない。

冷凍機は APD Cryogenic 社製 201 Cryocooler を使用している。これは He ガス循環型のいわゆるジュール・トムソン型冷凍機で、He コンプレッサ HC-2D, エキスパンダ DE-201, 及び両者を結ぶフレキシブルホース (He ガスの往路, 復路 計 2 本) からなり、エキスパンダ部が4軸回折計にマウントされている。エキスパンダは2段式のもので、1段目にはラディエーションシールドが、2段目の最低温冷却ステージ（以下、コールドフィンガー）には後述のサンプルホルダーがとりつけられる。

冷凍機（エキスパンダー部）の上部からは2本の He ガス用フレキシブルホース、電源線、温度制御用ヒーター線、金鉄-クロメル熱電対線が伸びており、これらの配線は4軸回折計の上部に設置された鉄製のアームからバネを介して吊られている。

熱電対線は伊ワタニプラントック社の金+0.07% 鉄 vs クロメルを用い、温度定点は氷定点とし、熱起電力-温度換算表は線材に付属のものを使用した。温度制御は熱電対線の出力を、PID 制

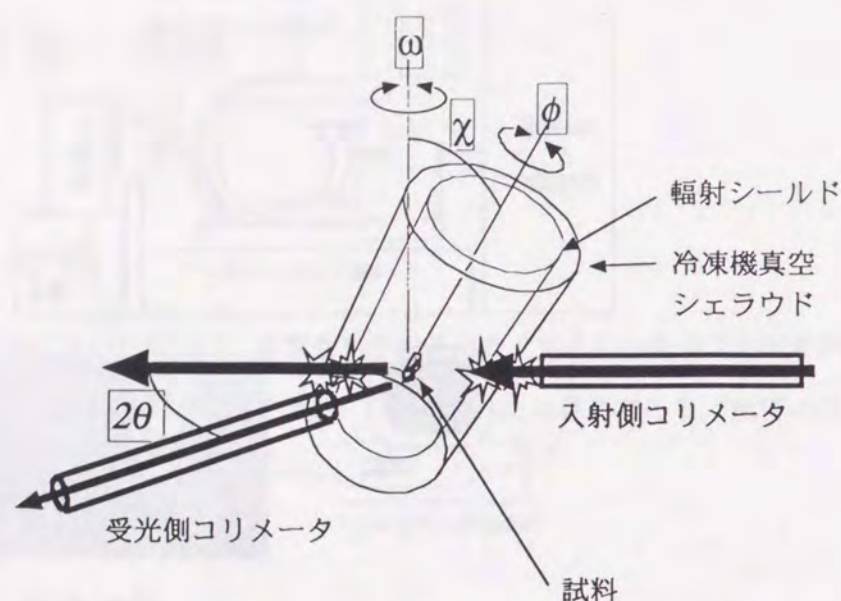


図 2.2: 4 軸角とコリメータの配置.

御が可能なチノー社製デジタルプログラム調節計 KP-1000 (温度コントローラー) に入力しヒーター電流を自動的に調節して試料の温度を制御している。ヒーター用電源としては高砂の GP060-5 直流電源を使用した。温度モニター用の熱電対の先端はサンプルホルダーに銀ペーストでとりつけられるが、熱電対線を一旦コールドフィンガー上部に巻き付けアルミテープで固定してヒートアンカーをとった。

常圧測定 of サンプルホルダーには棒状サファイア単結晶と銅を組み合わせたものを使用し、サファイアと銅ホルダーの間のわずかな隙間には低温用接着剤を充填し熱接触の向上を図っている。

サンプルホルダーとしてサファイアを用いたのは、通常の金属のサンプルホルダーでは散乱散乱やデバイリングなどのノイズが発生するが、単結晶サファイアではこれを避けることができ、また熱伝導性も良好なためである。単結晶サファイアからのブラッグ反射は測定対象の有機物と比べて強度が著しく強いために容易に区別することができる。また格子定数も小さいためブラッグ反射の間隔が広くこの点でも好都合である。

サファイアサンプルホルダーの先端は円錐台の形に加工されており、先端のテーブル径は 0.5mm である。このテーブル面に試料を GE ワニス 7031 接着材で固定した。

接着材としてあえて有機溶剤を含む GE ワニス 7031 を使用したのは、よく使われるエポキシ系接着剤のアラルダイトは硬化時の体積変化が大きく、不均一な「ひけ」がおき、板状の試料は倒れてしまい、サンプルホルダーのテーブル面に付着してしまうためである。また、硬化後もアラルダイトの方が低温に冷やしたときに熱膨張率の違いからサンプルが割れてしまう確率が経験的に高い。GE ワニス 7031 ではこれらは起こりにくい。(試料が GE ワニス 7031 の溶剤 (トルエン, エチルアルコール) に対して十分な耐性があることが要求されるが、本研究で用いた BEDT-TTF 塩の場合、これは問題とはならない。)

高圧での測定では後述する Merrill-Basset 型 diamond anvil 圧力セルをサファイアサンプルホルダーに代えて銅ホルダーに取り付けた。

低温での測定では、空気による X 線の散乱の防止と外部からの熱流入抑止のため試料室は油回転ポンプで真空引きする。この目的ために冷凍機に取り付ける真空容器 (以下、真空シェラウド) はステンレス製で、X 線が通過する部分の窓材はカーボンファイバーである。輻射熱が冷凍機のコールドフィンガーに到達するのを防ぐ輻射シールドの窓材にはカプトンフィルムにアルミ箔を貼ったものを使用している。

室温・高圧下での測定には、一般的な回折計である Rigaku 社製 4 軸回折計 AFC5R を用いた。通常のゴニオメーターヘッドに直接圧力セルを取り付けて使用している。ただし、高圧下構造解析のための回折 X 線の強度データの収集 (以下、データコレクション) では、入射・回折 X 線がともに圧力セルの窓を通過できなければ測定できない。通常の $\omega = \theta$ の条件を課す「シンメトリカルセッティング」では反射によっては ϕ 軸が大きく回転しセルの窓が入射方向、回折方向からずれてしまう。圧力セルの窓が 2θ 平面内にあるように $\phi = 0$ セッティングの条件で測定した。構造解析のデータコレクション時には $\omega/2\theta$ スキャンではなく、 ω スキャンにした。これは圧力媒体、ベリリウム台座、ガasket などから生じるデバイリングのノイズの影響を最小限するためである。さらに高圧下の S/N をあげるために、試料以外になるだけ X 線を当てないように入射 X 線を試料と同程度のサイズの 0.3ϕ 程度に絞った。

4 軸回折計のための X 線源は、低温用 Huber5042 と常温用 AFC5R 共通で回転対陰極管 (ローターフレックス) 型 理学電機 RU 300 である。(最大出力: 60 kV, 300 mA)

実験には、Mo ターゲットからの $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) をグラファイトモノクロメータ (大きさ $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 2\text{mm}$, 002 反射使用) によって単色化したものを、ステンレス製ダブルピンホール入射コリメータによってビーム径約 1.0ϕ に絞り回折計に導いて使用した。受光コリ

メータには 3.0φ のものを使用し、さらに受光素子の直前に、0.6 mm～5 mm 角の受光スリットを必要に応じて適宜挿入し測定している。これらのコリメータやスリットは、空気や窓材などからの散乱によるバックグラウンドノイズを減じる役割を果たす。

受光素子のシンチレーションカウンタは理学電機社の SC-10 システム（有効最大径 18 φ）で、NaI の板をシリコンオイルで密着させたホトマルチプライヤー R268 と高電圧電源とで構成されている。構造上、有効径の内での位置感受能はない。温度・湿度を一定としたときの出力安定度は 0.05% 以内である。

シンチレーションカウンタからの出力信号は、理学電機社製 ECP-C5 によって電気的な信号検出処理を受ける。ECP-C5 は比例増幅器と波高分析器からなり、カウンタからの出力を比例増幅器で増幅し、検出したい波長に対応する信号のみを波高分析器によって選び出す。波高分析器の設定を適切なものとする事で $\lambda/2$ の波長を取り除いたり、蛍光 X 線の混入を減少させることができる。得られた信号は測定制御装置のパソコンに送られ、カウント数が記録されている。

2.2.2 圧力セル

圧力の印加には Toshiba Tungaloy 社の Merrill-Basset 型 diamond anvil cell (以下, DAC) を用いた。セルには対向するダイヤモンドが備わっており、この間にガスケットが挟まれ、ガスケットの中の穴に圧力媒体と単結晶試料が入っている（図 2.3）。試料を固定するためにはエポキシ接着材（アラルダイト）の主剤のみをダイヤの表面に針の先などを用いて少量塗りその粘着力で止めている。対向するダイヤを背後から押す台座には、ベリリウムディスクかステンレスディスクを用途に応じて使い分けている。構造解析など多くの Bragg 反射を測定する必要があるときには、台座自体が X 線をよく透化するベリリウムのものを使用した。逆に高圧下で少数の散漫散乱を測定するためには、ベリリウム台座からのノイズも邪魔になるので、ステンレスに X 線が通るような円錐の穴を開けた台座に変更している。こうすることで Bragg 反射の 10^{-4} 程度までの信号は検出できる。ダイヤモンドは厚み 1.0 mm、キュレット径 0.8 mm の大きさ、ガスケットは厚み 0.3 mm、孔径 0.5～0.6 mm のサイズのものを使用している。これらはテーブル面への圧力集中とダイヤの強度限界、欲する X 線の回折角の範囲との兼ね合いから経験的に決めた値である。

圧力の校正は構造解析時にグラファイト粉末を試料とともにセルに封入し、グラファイトからの回折角の変化をモニターすることで行った。このとき試料の格子定数と圧力の関係をグラフ

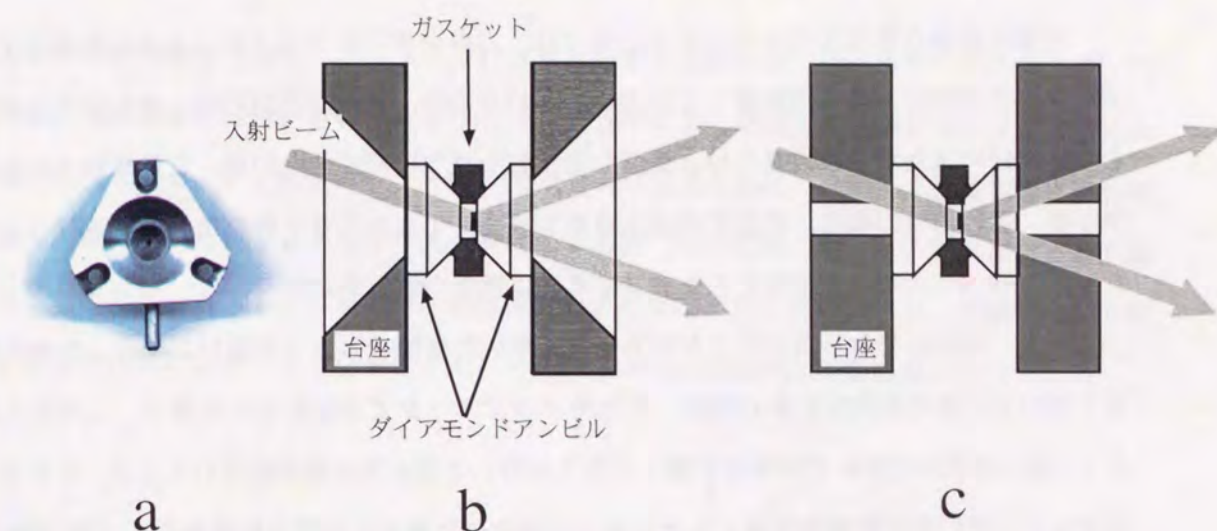


図 2.3: Merrill-Basset 型圧力セルの a) 正面、および断面図 b) ステンレス台座、c) ベリリウム台座

にしておき、僅かなノイズでも測定の邪魔になる散漫散乱の測定時にはグラファイトは入れずに格子定数をもとにグラフから読み取った。条件にもよるが圧力の測定値に 1 kbar 程度の誤差は起こりうる。

圧力媒体は流動パラフィンを使用した。よく使われる圧力媒体はメタノール・エタノール混合液であるが、高圧では溶解度が高くなりやすい。事実、メタノール・エタノール混合液を圧力媒体として用いたところ、常圧では試料の θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ を溶かさないが、10 kbar 程度の高圧下では数時間のうちに Bragg 反射が小さく幅広になり、試料の溶解がおこることがわかった。流動パラフィンを用いれば構造解析のデータコレクションの前後で強度にそのような変化は全く起こらない。

2.2.3 低温集光ラウエカメラ

本論文の実験に用いた、低温集光単色ラウエカメラは、特に単結晶の散漫散乱写真を撮る目的でフランスのアンドレ・ギニエによって考案されたもので、湾曲モノクロメータにより入射 X 線を単色化すると同時に集光させることを特徴としている。ここまでは、粉末用のギニエカメラと良く似ている。

未知の微弱な衛星反射を検出するためには、カウンタのような1度に1点しか測定できないディテクタではなく写真法を使う方がよい。というのも、4軸回折計では、あらかじめ測定対象となる反射の位置が予想できないと虱潰しで反射を見つけだす他ないが、これには多大な時間がかかる。弱い信号の場合、検出器の見込み角を狭め、1点あたり千秒単位の測定を行う必要があるが、このペースで全k空間をスキャンするには数千～数万年かかる。

一方、写真法でも平板なモノクロメータを用いた単純なカメラを用いた場合、たまたまエバルト球の上にある反射しか写らない。平板モノクロメータで単色化された場合、エバルト球の厚み(X線の波数の逆数)では条件が厳しすぎて同時に写る反射の数が限られてくる。そこでBragg反射などの強い反射を測定対象としたカメラの場合には露光しながら試料を $0.5\sim 1.0^\circ$ 回転させることで撮影される反射の数を増やしている。このような方法で撮影されたものを振動写真という。しかし、振動写真法は毎秒数カウント程度の弱い反射はS/Nが悪いため見逃す恐れがある。カメラのX線入射窓などからの散乱によるノイズは露光中は常に発生し続けるのに対して、衛星反射の方は試料が特定の回転角になったときしか反射の条件を満たさずS/Nを考えると不利な撮影法であるからである。また、たとえ何らかの方法でノイズを抑えることができたとしても、衛星反射の逆格子ベクトルが反射の条件を満たしているのは露光時間中わずかな時間に限られるので弱い反射を検出するためには長時間かかる。

集光単色ラウエカメラを使えばこれらの問題を回避することができる。原理は単純で、湾曲モノクロメータで入射X線を集光させて角度分布をつけることで、試料を回転せずに振動写真と同等の写真を撮影しようというものである。試料を回転させないので、定常的に散乱が起こり撮影される信号強度が増大する。回転可動部がないため、固定式ビームストップ、コリメータなどをノイズ防止に効果的に配置できるなどの利点がある。

図2.4に集光単色ラウエカメラの構造概念図を示す。市販品が存在しないので研究室で自作したものを使用している。本研究で用いたカメラは低温で測定するために冷凍機の先端に構成されており、冷凍機は4軸回折計に用いたものと同様のジュールトムソン式のもので岩谷瓦斯社のD501を用いている。到達温度を下げるための輻射シールドには回折X線が通過するための広い窓と入射X線のための入射口が空けてある。断熱真空のための真空シェラウドの窓部分はX線をよく透過するBeで作られており、X線入射口には薄いカプトンフィルムを貼り付けてある。入射X線の集光角は 1° 程度である。X線は、入射口からの散乱を抑えるため真空シェラウドから鼻のように突き出した筒状の部分の先端から入射する。入射口からの前方散乱はピンホールコリメータ

に付属する盾状の部分で切る。コリメータ自体から発生する散乱は、板状のサンプルホルダーで切る(試料支持部分には穴が空けてある)。サンプルホルダーには入射X線を当てないように集光角などに注意する。また集光ポイントはS/Nを最高にするために、フィルム位置でも試料位置でもなく、試料直前のピンホールコリメータにしてある。試料直後には、回折されなかったX線を止めるためのビームストップがあり、下流側でのノイズの発生を防いでいる。光軸合わせを容易にするために、ピンホールコリメータとビームストップには簡単な微動機構がつけてある。

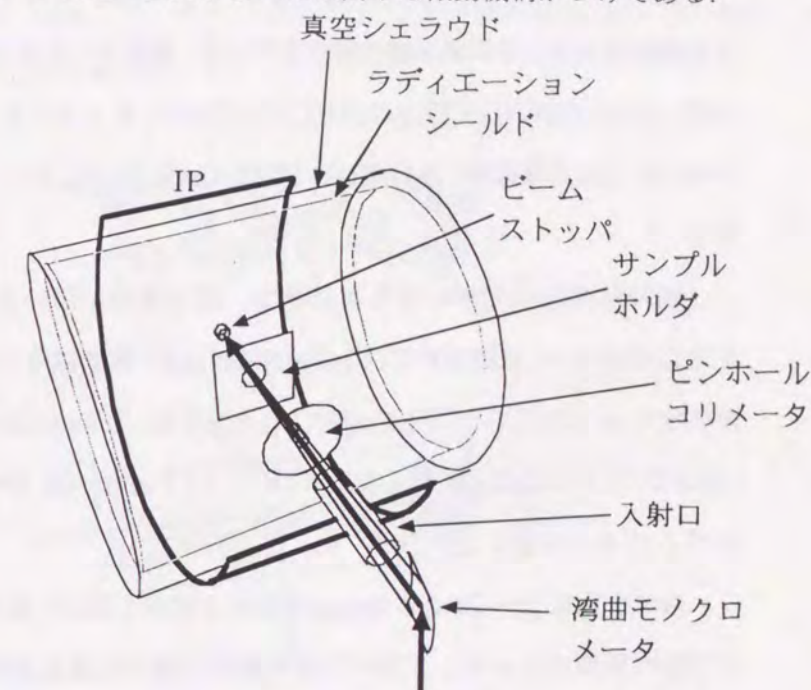


図 2.4: 集光単色ラウエカメラの構造概念図

本研究では写真フィルムの代わりにフジフィルム社製のImaging Plate(以下、IP)をカメラに巻き付けて使用している。IPとは輝尽蛍光体が塗布された柔軟性のあるフィルムで、放射線画像センサーとして広く用いられているものである。輝尽蛍光現象とは次のような現象をいう。輝尽蛍光体に放射線を入射すると電子と正孔が発生し、それぞれが別の種類のイオンに捕獲される(露光過程)。ここに赤色He-Neレーザーを入射させると電子が伝導帯に解放され正孔と再結合し基底状態に戻る。このときのエネルギーで結晶中のあるイオンが励起され輝尽発光が生じる(現像過程)。この輝尽発光を機械で読み取る。IPは写真フィルムと比べて高感度、低ノイズ、強度に対するダイナミックレンジが広い(写真フィルムは2桁、IPは6桁)、などの特長がある。IPの使用により弱い反射の検出能力はさらに上昇し、X線源が封入管式のものでも1~2時間の露光

で毎秒数カウントの衛星反射が判別可能になる。

2.3 測定と解析の方法

2.3.1 低温構造解析, 高圧下構造解析

低温あるいは高圧下での結晶構造とバンド構造, フェルミ面の形状を明らかにするためにX線4軸回折計を用いて単結晶構造解析を行った。測定データはh8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clの15 K, d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clの15 Kと127 K, d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの20 K, (以上は常圧) θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄の7.4 barと10 kbar(室温)についてである。

試料は黒色の光沢のある単結晶で, 構造解析に用いたものは常圧の測定では, 典型的な大きさは板状の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩では0.1~0.3mm×0.4~0.7mm×0.7~0.8mm, 角柱状の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clでは, 0.3mm×0.3mm×0.8mm, 高圧下で測定した θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄では0.1×0.1×0.3 mm³(圧力セルに封入するため小さめのものを選んだ。)のものをを用いた。

格子定数は20~25点のBragg反射の4軸角を測定し最小2乗法により決定した。その後, いくつかの反射のロッキングカーブや予備的な積分強度測定結果を参考にしてスリット幅やスキャン速度を決定し300~7000点のBragg反射(条件や物質により異なる。結果の項参照)を自動収集した。典型的なスキャン速度は全体的な強度にもよるが, $2\theta < 40^\circ$ で $30^\circ/\text{min}$, $2\theta > 40^\circ$ では $20^\circ/\text{min}$ 程度とした。

吸収補正は, 常圧の測定では $\chi=90^\circ$ 付近の数点のBragg反射について ψ スキャンをおこない, 吸収率の ϕ 依存性から求めた。圧力セルの吸収補正は, セルに対しての, X線の入射方向, 回折方向を幾何学的に計算し, あらかじめ測定した窓材などの吸収係数を使用して, 自作プログラムによる計算によりおこなった。

結晶構造解析計算には, シリコングラフィックス社ワークステーションIndyとヒューレット・パカード社ワークステーションModel712/20上で動作するMSC社製結晶構造解析用ソフトウェアTEXSAN)を用いておこなった。TEXSANは結晶構造解析に適した統合環境である。直接法, フーリエ合成, 最小2乗法による構造の最適化[65]のほか, 結晶構造の図示やボンド長の測定などが行える。直接法はSAPI[66], SIR88[67], DIRDIF[68]などの複数のルーチンをサポートして

いる。

また, θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄の圧力下構造解析の場合, 窓のため, 計測可能な反射点数が減少し, S/Nも悪化する。このため最小2乗法を用いた解析手順ではBEDT-TTF内の結合長に誤差が含まれて, 続く分子軌道計算でHOMOのエネルギーに不適切な値がでる傾向があった。このため, 常圧(圧力セル無し)の条件下で解析された結果[50]からBEDT-TTF分子の形状を取り出し, この分子の形状を変えないという束縛条件を科し最小2乗法によってBEDT-TTF分子の向きと位置を決定した(剛体近似, 図2.5)。この際, 剛体分子の初期位置は通常の解析手順で解いた時とほぼ一致させるように配置した。また, BEDT-TTF分子剛体近似後の分子の配向も近似前の結果と大きく変わらないことを確かめてある。

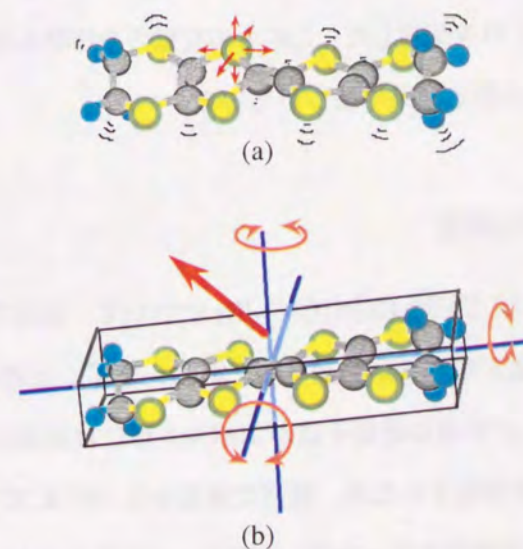


図 2.5: 分子剛体近似の概念説明図.. (a) 通常の最小2乗法の自由度, (b) 分子剛体近似での最小2乗法の自由度

2.3.2 バンド計算

バンド計算は, 構造解析により得られた原子座標を元に以下のような手順で行った。

1. 各BEDT-TTF分子毎に分子軌道を決定するためExtended Hückel法による計算を行う。

2. 計算された軌道のうち HOMO のみを取り出し, BEDT-TTF 分子間の相対位置から重なり積分 S を計算する.

3. 分子間の移動積分 t は S に比例するとして (比例定数は 10 eV) として, 強結合近似によりバンド構造を計算し, さらにフェルミ準位の位置を決めフェルミ面の形状を求める.

これらの計算には森健彦らによる一連のプログラム [13] を用い, シリコングラフィックス社ワークステーション Indy 上 [14] で行った.

元にした原子座標のうち, $h8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ と $h8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ の 127 K [43] と $h8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の 20 K [42] については既存のデータがあったのでこれを使用した. これらの文献の冷却時の速度は公表されていない. その他は 2.3.1 で述べた本研究の測定結果に基づいている.

2.3.3 散漫散乱測定

$d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ について, 低温で $h8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ と同様な変調構造が現れるかを調べるために, まず, 上述のラウエカメラを用いて室温から 20 K の温度範囲で $a^*\text{-}c^*$ 平面の逆格子点がエバルト球にほぼ重なる配置で IP 写真を撮影した. 温度変化は徐冷の条件を実現するため, 最初に室温から 152 K までを 0.2 K/min で冷却し, そこで予備測定のため 12 時間露光を行った後, 150 K \rightarrow 90 K を 0.14 K/min, 90 K \rightarrow 70 K を 0.05 K/min, 70 K \rightarrow 21 K を 0.14 K/min の速度で冷却している. その後, 21 K, 152 K, 177 K, 220 K, の各温度で $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて, その $\lambda/2$ が発生しない 15 kV, 30 mA の条件で 12 時間前後の露光を行った, また, 268 K では同条件で 22 時間の露光を行った. さらに低温 4 軸回折計を用いて, $d8\text{-}\kappa\text{-Br}$ では, 20 K, 127 K, 190 K の温度で, $h8\text{-}\kappa\text{-Br}$ では, 20 K, 127 K の温度で, 1 点計測点あたり 300 秒程度の時間を費やして散漫散乱のピークプロファイルを h, k, l の各方向について調べた. また, $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsCo(SCN)}_4$ でも, 低温 4 軸回折計を用いて常圧 20 K と 90 K で散漫散乱の測定を行った. 圧力下においても 20 K (6 kbar), 127 K (8 kbar), 240 K (10 kbar), 250 K (10 kbar), 270 K (10 kbar), 299 K (10.7 kbar) で引き続いて行っている. この他 299 K では 7 kbar でも測定をおこなった.

2.3.4 $d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の急冷・徐冷時の冷却速度.

通常の測定では, 室温から最低温にいたるまで 12 ~ 24 時間程度の時間をかけて冷却している. 特に $d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ については 80 K 付近から電気抵抗率などで強い冷却速度依存性を示すことが知られており, また予備実験でも 80 K 付近で結晶が破壊されることが多く, 何らかの構造変化が起きていることが予想された. そこで, $d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の徐冷相の測定のためには 100 K から 20 K までを 0.04 K/min の冷却速度で, 急冷相の測定のためには 100 K から 20 K までを 2.5 K/min の冷却速度で冷却した.

第3章 κ 型有機伝導体

3.1 実験結果

3.1.1 低温での平均構造解析

κ 型結晶の低温での構造解析結果の概略を記す。(表 3.1, 3.2 参照) 測定温度, 結晶格子定数, 解析に用いた独立な反射点数, 構造解析の結果と測定データの一致度を表す R-factor, Rw-factor, Goodness of fit (定義は付録参照.) は下表に示す. これらの数値は比較的良好であり, 後程おこなうバンド計算には充分耐えうる精度がでていると考えられる.

	d8-Cl (127 K)	d8-Cl (15 K)	h8-Cl (15 K)	d8-Br (127 K)	d8-Br (20 K)
a [Å]	12.91	12.87	12.87	12.89	12.89
b [Å]	29.62	29.42	29.43	29.65	29.51
c [Å]	8.41	8.38	8.38	8.49	8.47
V [Å ³]	3214.4	3170.2	3173.5	3244.5	3220.0
No. of Obs.	2258	1551	2208	2608	2445
R	0.030	0.025	0.030	0.041	0.046
Rw	0.034	0.032	0.046	0.046	0.054
GOF	0.81	1.35	1.51	1.35	2.30

表 3.1: 結晶データ, データコレクション, 解析結果概略. ただし, 測定毎にサンプルは異なる.

それぞれの結果について, 結晶構造図を描くことは可能であるが, 全体構造には, 図で見て解る程の大きな構造差はない. 全般的な結晶構造については, 代表として d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩の 127 K の結晶構造についてのみ, ORTEP 式結晶構造図を掲載して置くに止める (図 3.1). (なお, 本研究で得られた原子座標はまとめて付録に記載しておく.)

	d8-Br (20 K)-Quench	d8-Br (297 K)†	d8-Br (127 K)†
a [Å]	12.89	12.95	12.89
b [Å]	29.53	29.99	29.65
c [Å]	8.47	8.54	8.49
V [Å ³]	3321.5	3315.3	3244.5
No. of Obs.	3026	2629	26089
R	0.043	0.056	0.041
Rw	0.051	0.057	0.048
GOF	2.03	4.58	1.40

表 3.2: †: d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 同一サンプルで末端エチレン基の占有率解析も行ったときの結晶データ, データコレクション, 解析結果概略.

次に部分構造について, 尺度を挙げて詳しい検討をおこなう.

BEDT-TTF の終端のエチレン基について検討する. 既に述べたように β - (BEDT-TTF)₂I₃ では, このエチレン基の配向が電子物性に大きな影響を及ぼした. どのくらいエチレン基が配向しているかを検討する. この配向を見積もるのには, 以下に述べるいくつかの手法がある.

まず, エチレン基がダイナミックに運動している温度領域では非等方温度因子 U_{ij} を楕円体表示した ORTEP 図が直感的な把握に適している. (図 3.2) まず非等方温度因子での解析を d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の室温と 127 K でおこなった. 温度因子は平均構造からの平均 2 乗変位を反映した値で, これには熱振動などの動的なものや配向の乱れなど静的なものが含まれる (定義は付録参照.). そこで, BEDT-TTF 分子末端のエチレン基のフラッターリング (参照 1.1.1) に注目しこの部分を室温の結果と比較してみる. 室温では大きくフラッターリングの運動方向に温度因子を示す楕円がのびているが, 低温ではこれが小さくなり 127 K ではほぼ秩序化しているのが見てとれる (図 3.2). また, 室温においても図の奥側のエチレン基は既に秩序化している. 結晶内で BEDT-TTF 分子の片側だけフラッターリングを起こすことはよく見られる現象である [20, など].

次に 2 つのサイトの占有率解析を, 上述のものと同じ観測結果を用いておこなった. つまり eclipsed と staggered の 2 つの安定位置の間の占有率解析を最小 2 乗法により行ってみたところ, 室

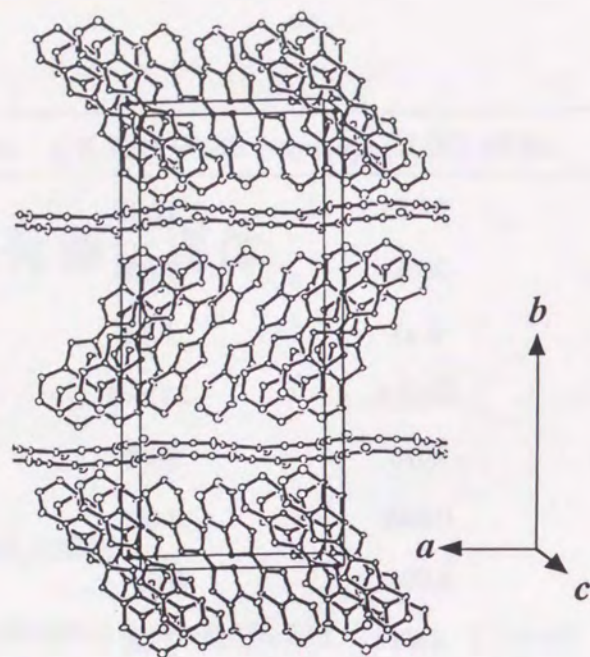


図 3.1: d8-κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 127 K での結晶構造 (ORTEP 図)

温では 74% 程度, 127 K では 88% 程度が eclipsed に秩序化しているという結果を得た. これはエチレン基の配向が超格子構造のオーダーパラメータとなっていた β -(BEDT-TTF)₂I₃ では eclipsed と staggerd が約 50 % ずつであったのときわめて対照的である. この占有率解析は片方のサイトに大きく偏り出すと正確な値を出すことが難しくなる. これは, 他方サイトの位置に, ほとんど電荷分布のピークを見いだし得なくなるためである. このため 20 K では別の手法を使う.

構造解析の結果得られた分子の形は理想的な eclipsed に近く, 127 K 及び 20 K では, どの試料でも eclipsed が多数派であることは間違いない. 簡便にエチレン基の配向をみるやりかたとして, eclipsed の形にどれくらい近いかわかる方法がある. 当然のことながら, 100% eclipsed であれば, 構造解析は eclipsed の形の分子を与えるであろう. この時には, ボンド長には異常はない. 多少 staggered が混じってくると, 解析結果として得られる電子密度にも staggered の寄与が混じる. 分子平面より逆方向に飛び出した原子の寄与が平均される結果, 原子位置は分子平面に近くなり, C-C の原子間隔も最高で 1.2 Å 程度まで短くなることが知られている [20].

127 K 及び 20 K でのエチレン基部分の C-C のボンド長の解析結果を表 3.3 に示す. C(7), C(8) が室温で無秩序であった方のエチレン基, C(9), C(10) が秩序化していた方のエチレン基に対応している. (図 3.2 参照) C(9)-C(10) の長さは, どの試料でも約 1.52 Å でよく一致している. これは sp³ の C-C 結合から予測される 1.54 Å とよく対応する. 0.02 Å の違いは, BEDT-TTF 分子では, アルキルのように単純な結合ではなく, 6 員環となっている効果であろう. 127 K の

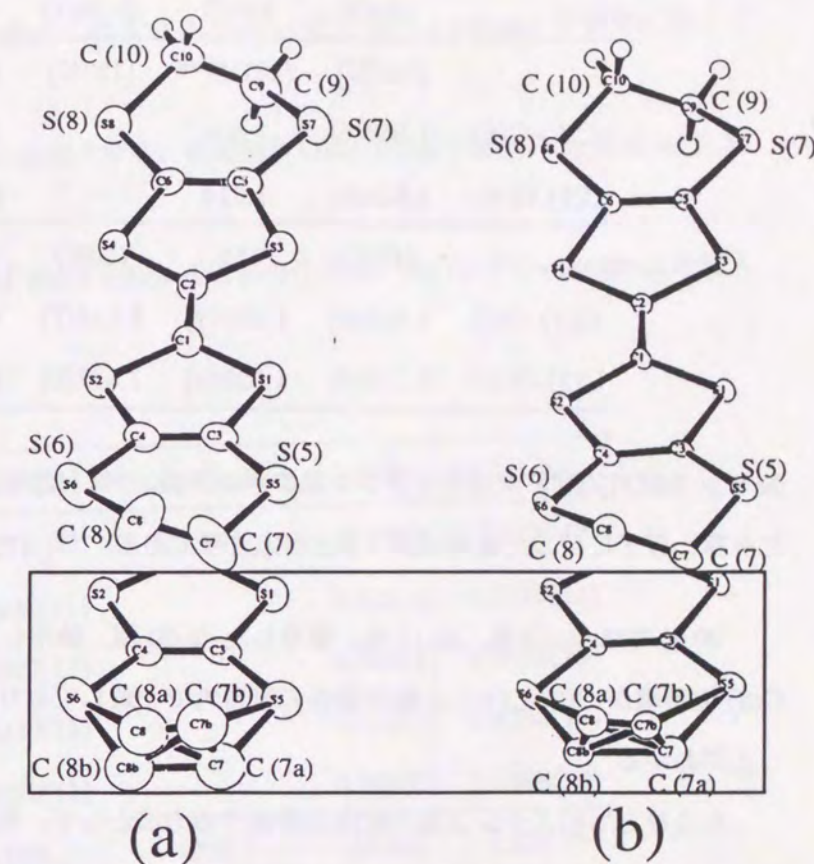


図 3.2: d8-κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br での BEDT-TTF 分子末端エチレン基の振動を表す ORTEP 図. 楕円の大きさが温度因子を表す. 下段枠内は占有率解析の結果. (a) 室温, (b) 127 K

Cl 塩では C(7)-C(8) の距離が C(9)-C(10) よりわずかに短く, ごくわずか, staggered が混じっていることがわかる. しかし, その差は僅か 0.01 Å 程度であり, 混入は数% 以下であろう. これに比べ, Br 塩では 0.03-0.06 Å 程度 C(7)-C(8) 間の距離が短く, staggered の割合が多くなっていることがわかる. 占有率解析の結果とあわせると, 約 10 % 程度 staggered が混じっていると考えられる.

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Q	d8-Br	h8-Br
	(127K)	(127K)**	(127K)	(127K)	(127K)**
C(7)-C(8)	1.508(6)	1.504		1.49(1)	1.457
C(9)-C(10)	1.524(6)	1.514		1.524(8)	1.513
	(15K)	(15K)	(20K)	(20K)	(20K)*
C(7)-C(8)	1.515(6)	1.520(9)	1.516(7)	1.533(8)	1.505(9)
C(9)-C(10)	1.532(5)	1.528(9)	1.511(6)	1.514(8)	1.519(8)

表 3.3: BEDT-TTF 末端のエチレン基のボンド長. *は [42] による. **は [43] の原子座標をもとに計算. 原子に付した番号は図 3.2 と対応させてある.

20 K では d8-Cl 塩, h8-Cl 塩, 急冷した d8-Br 塩, 徐冷した d8-Br 塩, h8-Br 塩, では C(7)-C(8) の距離が C(9)-C(10) と測定誤差の範囲内で一致しており, ほぼ eclipsed に秩序化していることがわかる.

もうひとつのエチレン基の配向を評価する方法として, 等方温度因子 U_{eq} がある. この値が小さくなるにつれて配向度は 100 % に近づくであろう. 反対側のエチレン基は室温から既に配向しているので, その部分の U_{eq} と比較することもできる. U. Geiser らの結果には, 非等方温度因子も占有率解析もおこなわれていないので, 等方温度因子 U_{eq} による比較をおこなうことにする. それを表 3.4 に示す. 前表と同じく C(7), C(8) が室温で無秩序であった方のエチレン基, C(9), C(10) が秩序化していた方のエチレン基である. これを見ると, 127 K では, h8 体 d8 体のいずれの Br 塩にもわずかに staggered 成分の乱れが残る (占有率解析の結果を参照すると 10 % 程度であろう). しかし Cl 塩では C(7), C(8), C(9), C(10) の温度因子の差は, より小さい. 20 K では d8-Cl 塩, h8-Cl 塩, 急冷した d8-Br 塩, 徐冷した d8-Br 塩, では C(7)-C(10) の温度因子 U_{eq} の絶対値が, 10^{-2} 程度以下とかなり小さくなっており, ほぼ 100% eclipsed に秩序化していると

考えて差し支えない. しかし, h8-Br は例外であり, U_{eq} 自体の値も C(7), C(8), C(9), C(10) の温度因子の差も他の塩に比べて 2 倍程度大きく, 数% staggered が混じっているだけでなく, 分子運動が凍結されたような印象をうける. 全般的に等方温度因子による結果とボンド長による結果はよく対応している.

エチレン基の配向についてまとめると

1. 全般的には, すべての温度, すべての塩で staggered にくらべ, eclipsed が優勢になっている
2. 127 K ではわずかに staggered が混入する. その割合は, Cl 塩で数%, Br 塩で 10 % 程度である.
3. 20 K では h8-Br を除き, ほぼ 100% eclipsed に秩序化する. h8-Br での staggered の混入は数% 程度である.

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(127K)	(127K)**	(127K)	(127K)	(127K)**
C(7)	0.028(2)	0.0280(11)		0.034(4)	0.0372(24)
C(8)	0.026(2)	0.0269(11)		0.034(4)	0.0382(25)
C(9)	0.021(2)	0.0230(11)		0.022(3)	0.0233(19)
C(10)	0.024(2)	0.0259(11)		0.024(3)	0.0248(20)
	(15K)	(15K)	(20K)	(20K)	(20K)*
C(7)	0.008(2)	0.008(2)	0.012(2)	0.010(3)	0.0203(21)
C(8)	0.010(1)	0.007(2)	0.013(2)	0.012(3)	0.0207(21)
C(9)	0.007(1)	0.006(2)	0.008(2)	0.008(3)	0.0158(19)
C(10)	0.008(1)	0.009(2)	0.008(2)	0.009(3)	0.0130(19)

表 3.4: BEDT-TTF 末端のエチレン基部分の温度因子 U_{eq} . *は [42] による. **は [43] による. 原子に付した番号は図 3.2 と対応させてある.

次に分子のダイマー性に関連する部分構造を取り上げる. ダイマーモデルが正しいとすると,

ダイマー性は Mott 相で最も強く、超伝導相（または金属相）で最も弱くなければならない。この観点からは、電気抵抗等の電子物性の実験結果を説明するためには、ダイマー性は、 $d8\text{-Cl} > h8\text{-Cl} > \text{急冷した } d8\text{-Br} > \text{徐冷した } d8\text{-Br} > \text{徐冷した } h8\text{-Br}$ となることが期待される。

ダイマー性を分子のパッキングの観点から調べるために、ダイマー内の BEDT-TTF 分子間の原子間距離に着目する。エチレン基部分の構造とそれに近接するアニオンを、図 3.3 に示す。ファンデルワールス半径には文献によって多少のばらつきがあるが、本論文では比較的良く使用されている水素は 1.2 \AA 、窒素は 1.55 \AA 、炭素は 1.65 \AA 、塩素は 1.70 \AA 、臭素は 1.8 \AA を以後採用する。原子間距離がファンデルワールス半径の和以下のものを『原子接触』と定義すると、ダイマー内では $H(1)\text{-}H(6)$ の距離がこれに対応する。15-20 K での距離を比較すると、 $H(1)\text{-}H(6)$ 距離は、 $h8\text{-Cl}(2.05 \text{ \AA}) < d8\text{-Cl}(2.07 \text{ \AA}) < \text{急冷した } d8\text{-Br}(2.12 \text{ \AA}) = \text{徐冷した } d8\text{-Br}(2.12 \text{ \AA}) < h8\text{-Br}(2.13 \text{ \AA})$ となる。これをみると、Cl 塩の方が Br 塩よりもダイマー内の水素間距離が小さいということがわかる。その他の差は比較的小さい。原子間距離でみると、15-20 K では Cl 塩の方が、ダイマー化が進んでいるということになる。127 K では $H(1)\text{-}H(6)$ 距離は、 $d8\text{-Cl}(2.07 \text{ \AA}) < h8\text{-Cl}(2.08 \text{ \AA}) < d8\text{-Br}(2.15 \text{ \AA}) < h8\text{-Br}(2.16 \text{ \AA})$ となり電子物性から期待される順序に並んでいる。もちろん電子的なダイマー化の程度は移動積分によって見積もらなければならない（これについては後述）。

次に、アニオンにも関連する部分構造について検討する。このようにアニオンは 1 次元ポリマーをなしている。ポリマーイオン内のボンドがなす角を、表 3.5 にしめす。角度には系統的な傾向はなく、強いて言えば、127 K では $\text{Cu-N}(2)\text{-C}(12)$ のなす角が Cl 塩の方が Br 塩より $2 \sim 3^\circ$ 大きいことである。しかし、この差は 20 K で縮小する。

BEDT-TTF 分子のエチレン基部分とアニオンとの間の原子間隔について検討する。前に述べた様に原子間距離がファンデルワールス半径の和以下のものを『原子接触』と定義すると、表 3.6 に示す様に、 $\text{Cl-H}(6)$ と $\text{Br-H}(6)$ の間隔はどちらも約 2.95 \AA であるが、水素と塩素のファンデルワールス半径の和は 2.90 \AA 、であるのに対し水素と臭素とのファンデルワールス半径の和は 3.00 \AA であり、後者のみで原子接触が起こる。この $\text{Br-H}(6)$ の原子接触は、ダイマー性を左右する可能性がある。なぜなら、Br はちょうど、ダイマー間にはさまれて、『つかえ棒』のような形になっているからである。

この他にも BEDT-TTF 分子のエチレン基部分とアニオンとの間の原子接触は $\text{C}(12)\text{-H}(5)$ 、 $\text{N}(0)\text{-H}(7)$ 、 $\text{N}(1)\text{-H}(5)$ 、 $\text{N}(2)\text{-H}(5)$ が存在する。炭素と水素のファンデルワールス半径の和は 2.85

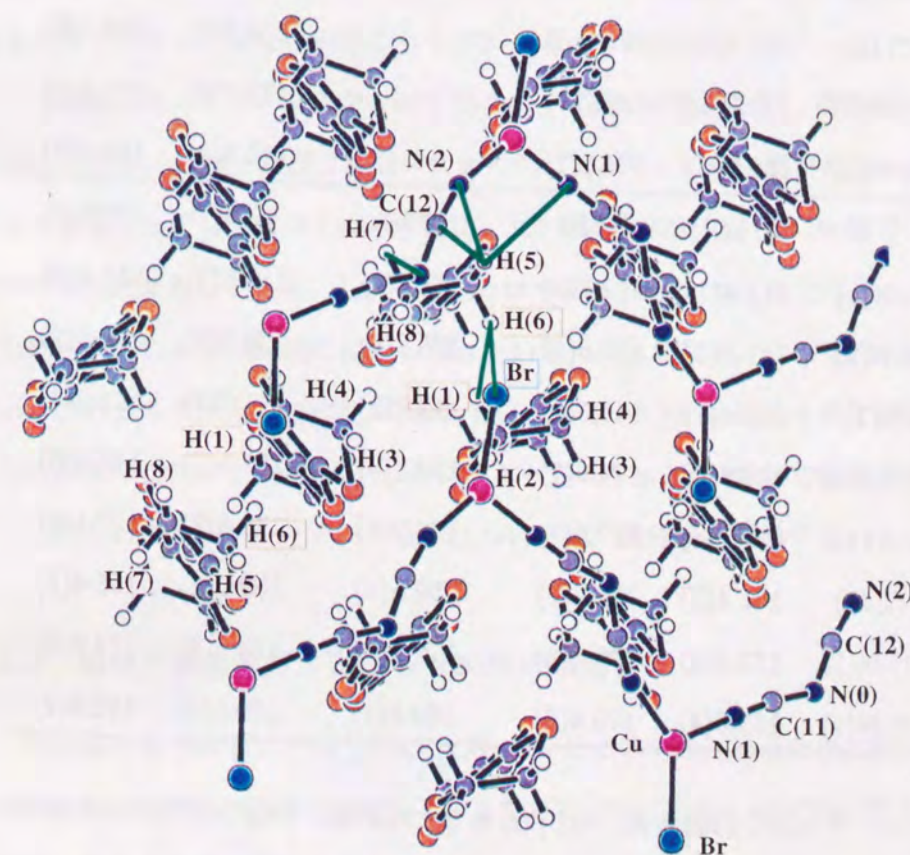


図 3.3: エチレン基とアニオンの位置関係

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(127K)	(127K)**	(127K)	(127K)	(127K)**
Br(Cl)-Cu-N(1)	112.6(2)	112.4(2)		112.5(2)	112.0(2)
Br(Cl)-Cu-N(2)	137.8(2)	137.1(2)		135.7(2)	135.9(2)
N(1)-Cu-N(2)	109.6(2)	110.5(2)		111.7(3)	112.1(2)
C(11)-N(0)-C(12)	124.4(5)	124.9(6)		125.5(7)	124.9(6)
Cu-N(1)-C(11)	177.1(5)	177.5(6)		176.8(7)	178.2(6)
Cu-N(2)-C(12)	162.4(5)	161.5(5)		159.5(6)	159.7(6)
N(0)-C(11)-N(1)	172.2(6)	172.7(8)		173.6(8)	172.3(8)
N(0)-C(12)-N(2)	169.2(6)	169.2(7)		170.3(8)	169.8(7)
	(15K)	(15K)	(20K)	(20K)	(20K)*
Br(Cl)-Cu-N(1)	111.8(1)	112.1(2)	111.2(2)	112.5(2)	111.4(2)
Br(Cl)-Cu-N(2)	137.8(1)	137.6(2)	136.8(2)	135.7(2)	136.5(2)
N(1)-Cu-N(2)	110.4(1)	110.3(3)	112.0(2)	111.7(3)	112.2(3)
C(11)-N(0)-C(12)	124.7(3)	124.9(7)	123.8(6)	125.5(7)	124.8(6)
Cu-N(1)-C(11)	177.7(4)	177.0(7)	178.2(5)	176.8(7)	177.1(6)
Cu-N(2)-C(12)	161.4(3)	160.6(7)	159.5(5)	159.5(6)	158.4(5)
N(0)-C(11)-N(1)	173.0(4)	173.4(8)	172.2(7)	173.6(8)	174.2(8)
N(0)-C(12)-N(2)	169.6(4)	170.4(8)	169.8(7)	170.3(8)	170.5(7)

表 3.5: ポリマーアニオンの結合角. *は [42] をもとに計算. **は [43] をもとに計算.

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(127K)	(127K)**	(127K)	(127K)	(127K)**
X[X=Br, Cl]-H(6)	2.924	2.965		2.9845(6)	2.981
	(15K)	(15K)	(15K)	(20K)	(20K)*
X[X=Br, Cl]-H(6)	2.9266(9)	2.945(1)	2.9657(4)	2.9589(5)	2.951

表 3.6: BEDT-TTF 末端のエチレン基とアニオンの原子間隔. *は [42] による. **は [43] による.

Å, 窒素と水素とのファンデルワールス半径の和は 2.75 Å であるから, 約 2.71-2.75 Å の C(12)-H(5) と約 2.61-2.69 Å の N(0)-H(7) が特に密に接触している. BEDT-TTF 分子は剛体, ポリマーチェーンも剛体と考えられるので, 場合によっては, かなりフラストレーションが生じている可能性がある. 特に H(5) は C(12), N(1), N(2) の 3 原子に接触しており (図 3.3 参照) この周辺にはフラストレーションが貯まりやすいと予測されるので, 要注意である. また, 前述した様に, Br 塩でのみ, X-H(6) で原子接触がおこっており, 接触部が多い. それだけではなく, BEDT-TTF は両側からアニオンチェーンに挟み撃ちされる構造となっている. アニオンチェーンについても BEDT-TTF に挟み撃ちに合う. 逃げ場がなくなってしまうので, Br 塩の方が, Cl 塩より更に構造上のフラストレーションが起こりやすいと考えられる.

この観点で, アニオン鎖内の原子間のボンド長を観察すると, 興味深い傾向が見いだされた. C(11)-N(0)-C(12) は, ほぼ 2 等辺 3 角形をなしている. これは化学結合の性質からも期待されることである. ただし, 表 3.7 に示す様に, 127 K の h8-Br 塩, d8-Br 塩では, 2 等辺 3 角形からやや不自然に変形している. しかし, これは冷却とともに, 20 K ではほとんど消失している (急冷したと思われる h8-Br 塩には少し残っている). Cl 塩には 127 K でも 20 K でも大きな変形はない. この 3 角形は上で述べた BEDT-TTF とアニオンが特に強く原子接触しているところであることから, 127 K で Br 塩にあったフラストレーションが 20 K では解放されていると解釈できる. これらのフラストレーションについては, 後程また議論する.

3.1.2 超格子構造測定: 200 ~ 220K の構造変化

水素体の κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br についてのみ単色ラウエ写真法で, 200 K 以下で, 2c 周期の超格子構造が報告されている. ちなみに, h8-Cl 塩と h8-Cl(80 %) と h8-Br(20 %) の混晶では, 超格子構造は観測されなかった.

この超格子構造が電子物性に影響を及ぼしている可能性も考えられるため, 水素体と重水素体の両方の Br 塩について, 散漫散乱の測定を行った. まず, ラウエカメラで重水素体を 21 K で撮影した結果について図 3.4 に示す.

21 K では d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br でも h8 体と同様に a^* - c^* 平面内の $c^*/2$ の位置に散漫散乱が現れている. (ただし, カメラ法の欠点で, この写真だけではスポットに見える. k 方向の依存性は判らない.) a^* - c^* 平面内では, 特に a^* 軸方向に沿って $l=0$ 線のまわりによく観

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(127K)	(127K)**	(127K)	(127K)	(127K)**
Cu-Cl, Br	2.210(2)	2.215		2.333(1)	2.333
Cu-N(1)	1.982(5)	1.975		1.967(7)	1.964
Cu-N(2)	1.948(5)	1.949		1.946(7)	1.942
N(0)-C(11)	1.295(8)	1.290		1.28(1)	1.280
N(0)-C(12)	1.304(8)	1.314		1.33(1)	1.316
N(1)-C(11)	1.168(8)	1.165		1.15(1)	1.155
N(2)-C(12)	1.154(8)	1.159		1.14(1)	1.154
	(15K)	(15K)	(15K)	(20K)	(20K)*
Cu-Cl, Br	2.215(1)	2.212(2)	2.3411(9)	2.342(1)	2.337(2)
Cu-N(1)	1.966(3)	1.979(6)	1.974(6)	1.971(7)	1.963(7)
Cu-N(2)	1.941(4)	1.946(6)	1.933(6)	1.943(7)	1.941(8)
N(0)-C(11)	1.307(5)	1.303(9)	1.295(9)	1.30(1)	1.306(11)
N(0)-C(12)	1.310(5)	1.30(1)	1.31(1)	1.30(1)	1.304(11)
N(1)-C(11)	1.164(5)	1.16(1)	1.159(9)	1.16(1)	1.166(11)
N(2)-C(12)	1.157(5)	1.16(1)	1.174(9)	1.16(1)	1.156(11)

表 3.7: BEDT-TTF 末端のエチレン基部分のボンド長. *は [42] による. **は [43] の原子座標をもとに計算で求めた.

Imaging Plate Laue Photograph at 21K

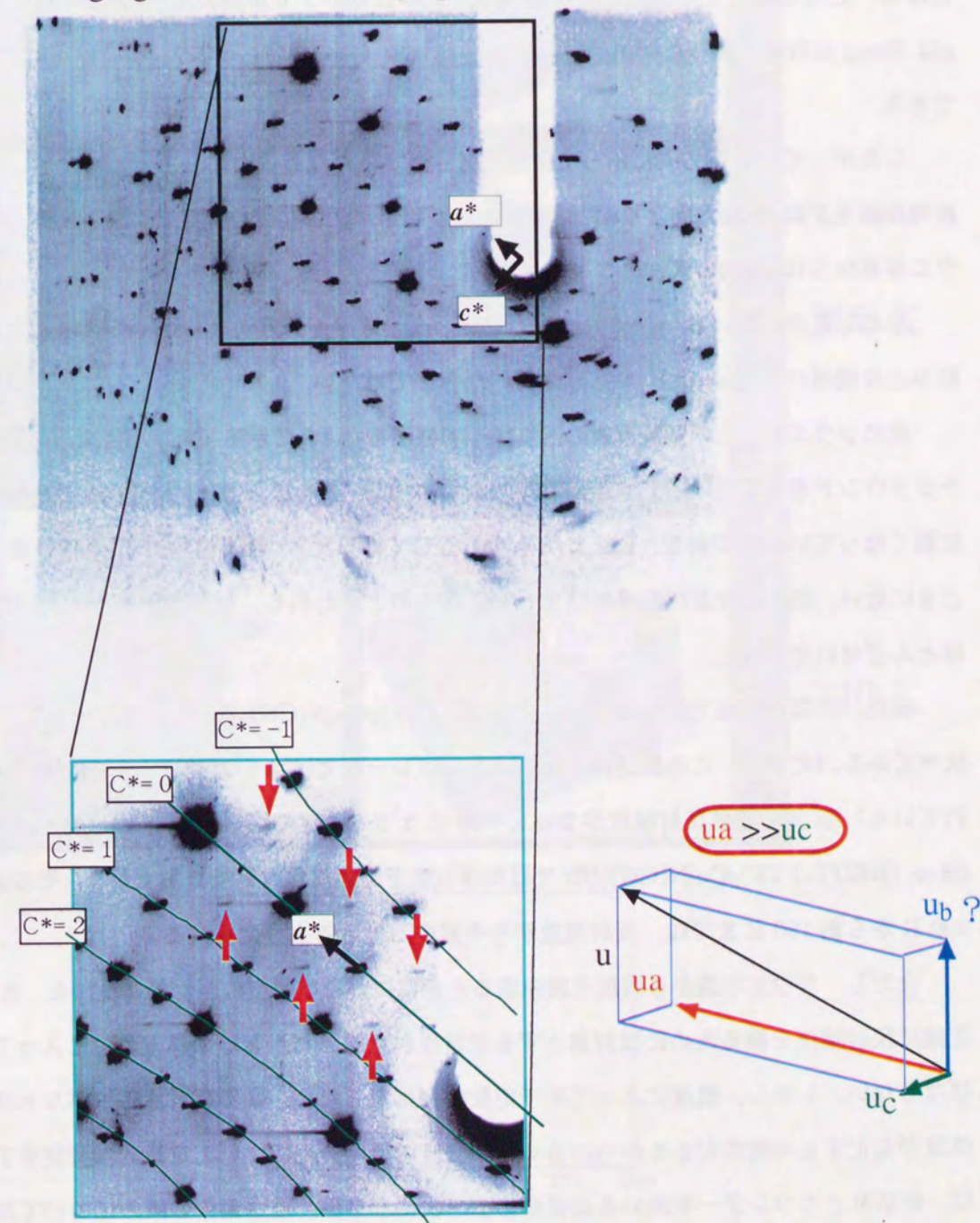


図 3.4: d8-κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, 21 K でのラウエ写真.

測されている。分子変位型の超周期構造 (Superstructure) の場合、一般に対応する衛星反射強度 I は、

$$I \propto [(Q + q) \cdot u]^2 \quad (3.1.1)$$

となる。ただしここで、 Q は直近の Bragg 反射の波数ベクトル ($ha^* + kb^* + lc^*$, h, k, l : integer), q は Bragg 反射から測った衛星反射の波数ベクトル (この場合, $c^*/2$), u は分子の変位ベクトルである。

したがって、 a^* 軸方向に沿って衛星反射強度が強くなることから、いま問題としている $2c$ の超周期構造変調では c 方向より a 軸方向に大きく原子が変位していることになる。ただし、このラウエ写真からは b 方向の変位については判らない。

なお写真中、強い Bragg 反射から IP-Reader のスキャン方向 (右側) に尾を引いているのは、読みとり機械による artifact であり本質的なものではない。

次にラウエ写真上の衛星反射の温度変化の様子を図 3.5 に示す。衛星反射周辺の強度からバックグラウンドを見積もり積分強度から差し引いてある。200 K と 220 K の間で $c^*/2$ の反射が急速に弱くなっていくのが判る。220 K でもかろうじて衛星反射が判別できるが、積分強度はほとんど 0 に近い。220 K 付近に転移の始まりがあるものと思われる。なお 268 K では散漫散乱強度はほとんどゼロであった。

また、同様の方法で求めた $h8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の温度変化 [41] (図 3.6) と比べてみる。(ただし、この測定はイメージングプレートではなく X 線フィルムを用いておこなわれている) $h8$ 体の衛星反射強度が 200 K ~ 50 K までの温度で緩やかに成長しているのに対して、 $d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ では転移点直下で強度が大きく立ち上がり、その後はむしろ 200 K から約 150 K までは、反射強度がやや減少しているように見える。

ただし、ラウエ写真から強度を読み取る際には、ある程度の誤差があり得る。というのも、正確に反射強度を測るためには対象とする衛星反射点はエバルト球の厚みの中に入っていないといけない。しかし、温度によって格子定数が変化するため、衛星反射点のエバルト球との相対位置が変化する可能性があるからである。強度の温度変化について定量的な測定をするためには、回折計とカウンターを用いる必要がある。次に水素体、重水素体の両方についてカウンター実験をおこなった。

カウンター実験の利点は、1) 強度が正確に測定できる、2) 3 次元的にピークプロファイルが測定可能で、変調構造の相関長をもとめることができる、ことである。

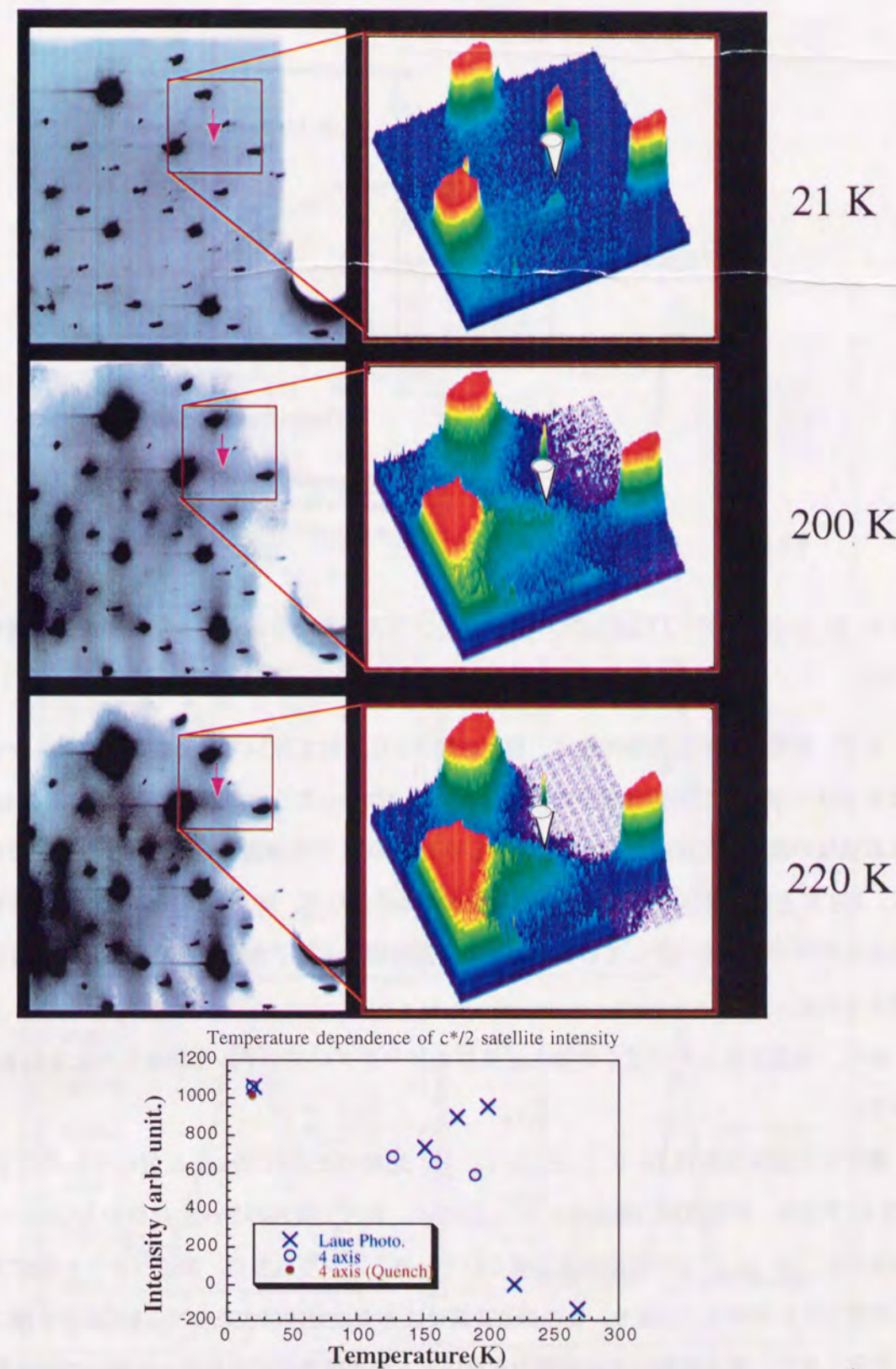


図 3.5: $d8\text{-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ ラウエ写真と $c^*/2$ 散漫散乱の強度の温度変化。●はラウエ写真からの値、○は 4 軸回折計からの値。ラウエ写真の映像は印刷した状態で見やすいようにコントラストと濃度を補正してある。

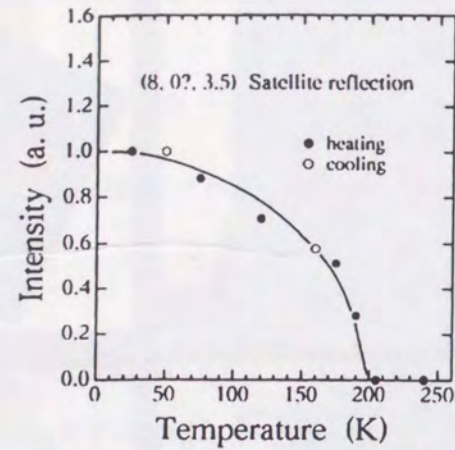


Fig. 3 Temperature dependence of the (8, 0, 3.5) satellite reflection intensity of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

図 3.6: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br のラウエ写真から読み取った衛星反射強度の温度変化 [41].

まず、衛星反射の温度依存性は、前出の図 3.5 に重ねて描いてある。この結果、ラウエ写真による 150 ~ 200 K での強度減少は消失し本質的でなかったことが判明した。図 3.6 の $h8$ 体の衛星反射強度の温度依存性に良く似ている。しかし、20 K では高温からの外挿よりも、更に強度が強くなり、127 K との間で何か変化が生じた可能性がある。なお、20 K での急冷状態と徐冷状態の積分強度は誤差の範囲で一致している。つまり、変調構造と電子物性の急冷効果との関連は小さいと考えられる。

次に、衛星反射とその近くの Bragg 反射のピークプロファイルを図 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 に示す。

測定した衛星反射は $(5 \ 0 \ \frac{1}{2})$ と $(0 \ 12 \ \frac{1}{2})$ 、比較のための Bragg 反射はそれぞれ $(6 \ 0 \ \bar{1})$, $(0 \ 12 \ 0)$ である。衛星反射の強度は ~ 9 counts/sec. 程度で周囲の Bragg 反射の $1/2500 \sim 1/5000$ に相当した。 $(0 \ 12 \ \frac{1}{2})$ で有限の強度が得られていることから直ちに、変位ベクトルは b^* 方向にも成分を持つことが判る。つまり、この構造変調による変位方向は主として a, b 両成分を持つことが示される。また、衛星反射の半値半幅から対応する変調構造がどの程度の距離の相関を持っているかを見積もることが出来る。この結晶の空間群は $Pnma$ で斜方晶系に属するので相関長 ξ は、

$$\xi_a = 2\pi / [(\Delta h_{\text{satellite}} - \Delta h_{\text{Bragg}})a^*] \quad (3.1.2)$$

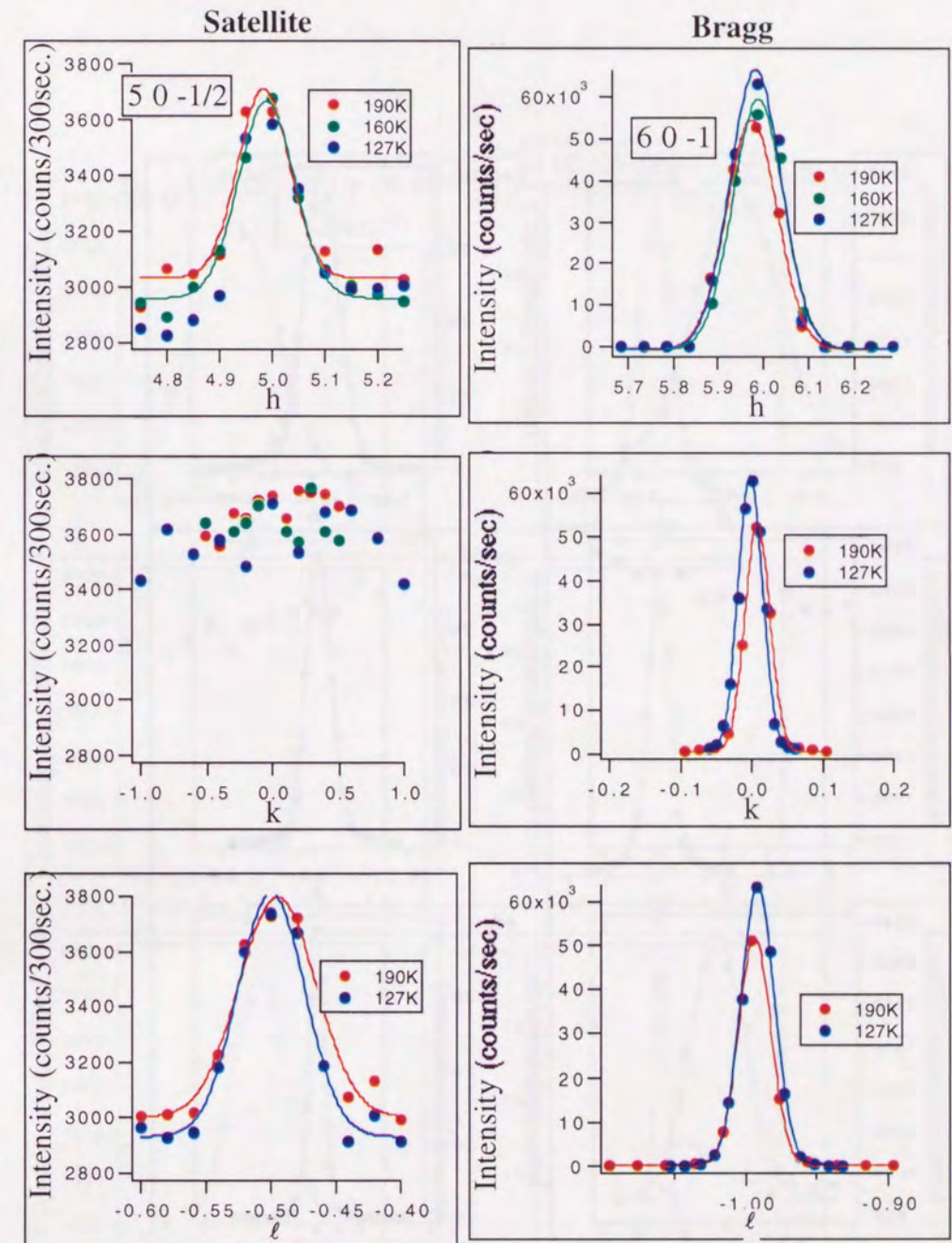


図 3.7: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の Satellite $(5 \ 0 \ \frac{1}{2})$ と Bragg 反射 $(6 \ 0 \ \bar{1})$ のピークプロファイル。 a 軸方向への変位を反映している。

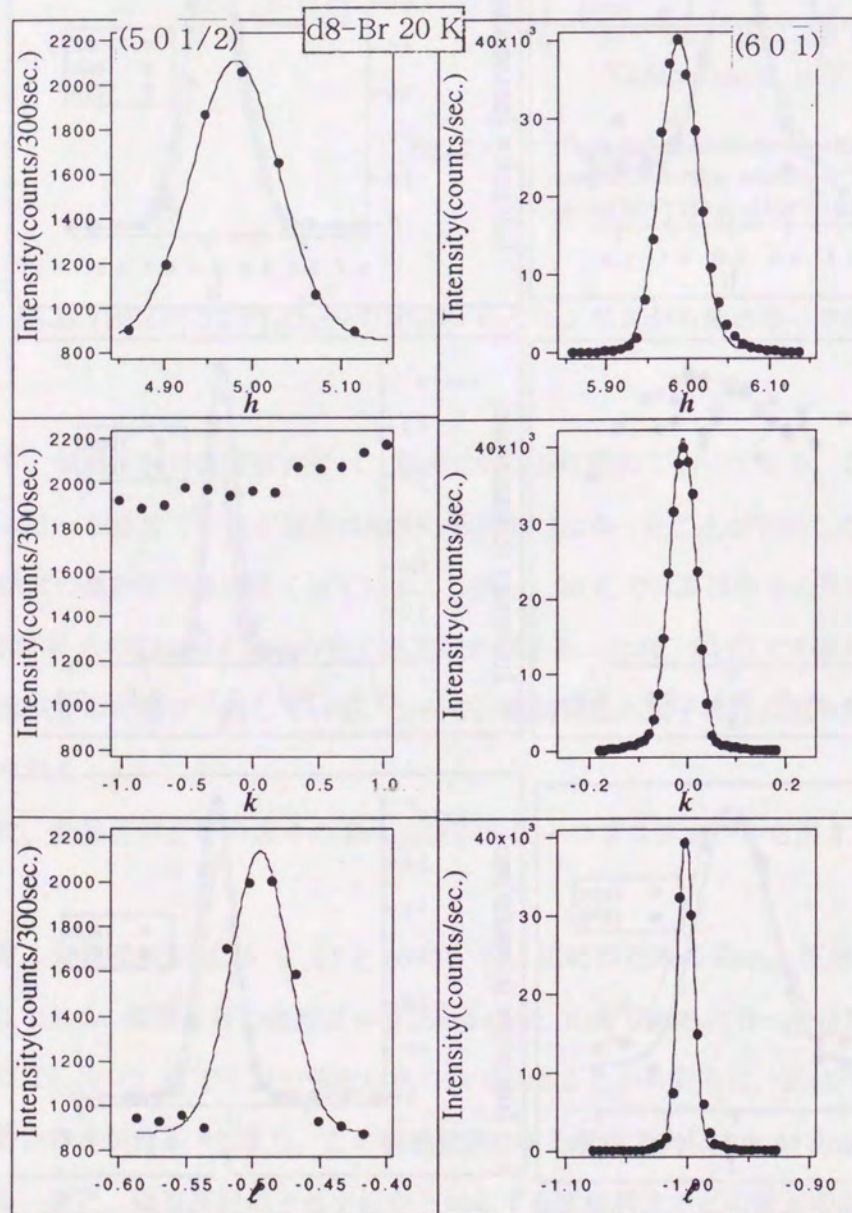


図 3.8: d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 20 K での Satellite($5\ 0\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($6\ 0\ \bar{1}$) の徐冷相 20 K でのピークプロファイル.

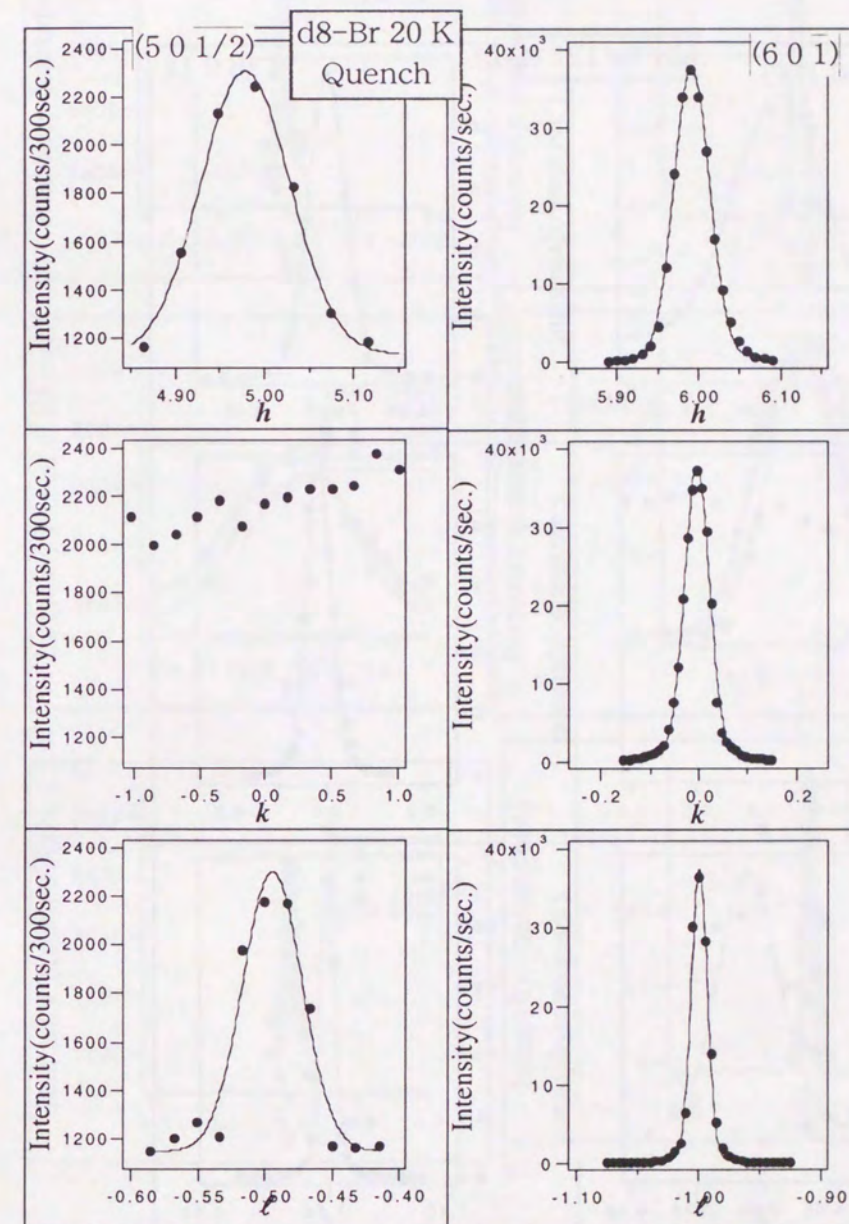


図 3.9: d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の急冷相 20 K での Satellite($5\ 0\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($6\ 0\ \bar{1}$) の急冷相 20 K でのピークプロファイル.

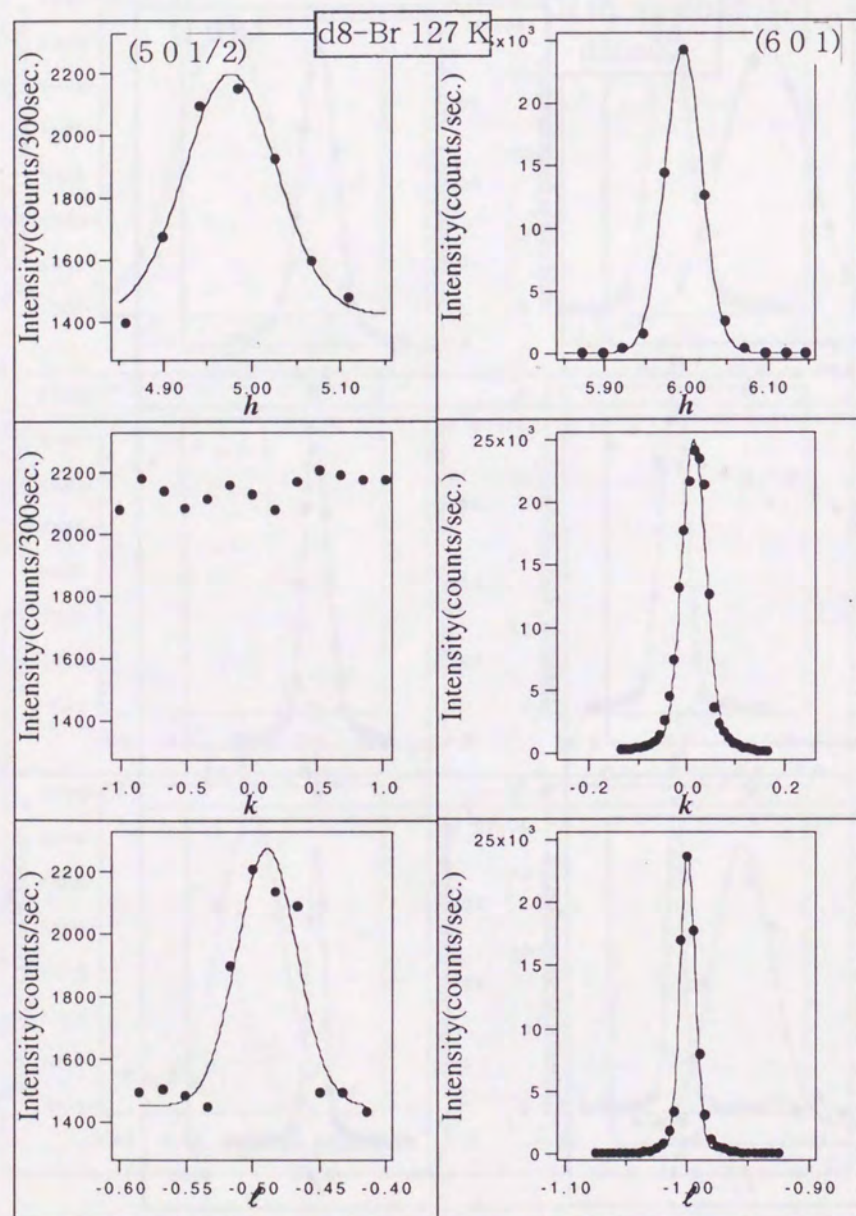


図 3.10: $\text{d8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の 127 K での Satellite($5\ 0\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($6\ 0\ \bar{1}$) の 127 K でのピークプロファイル.

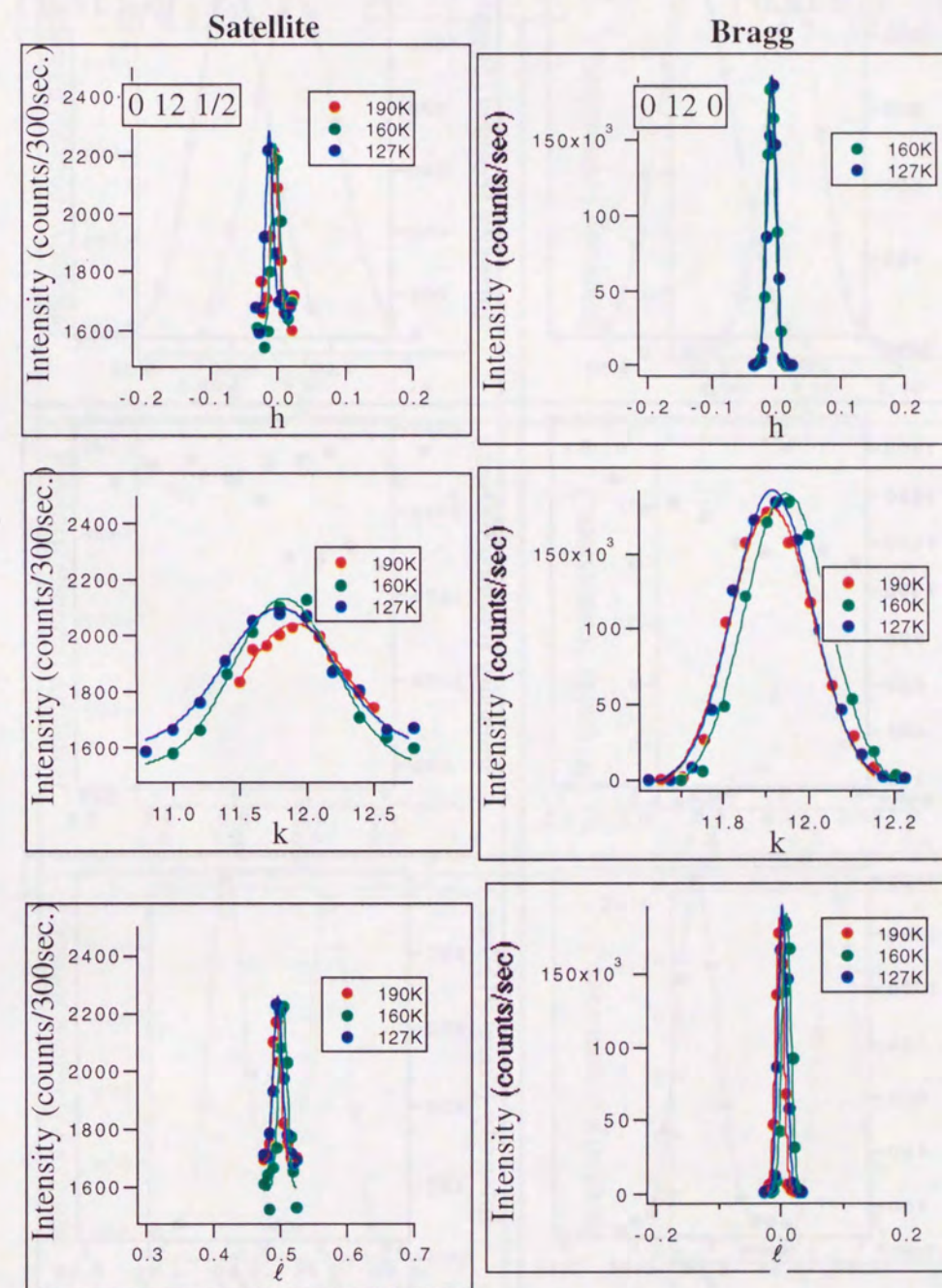


図 3.11: $\text{d8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の Satellite($0\ 12\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($0\ 12\ 0$) のピークプロファイル. b 軸方向への変位を反映している.

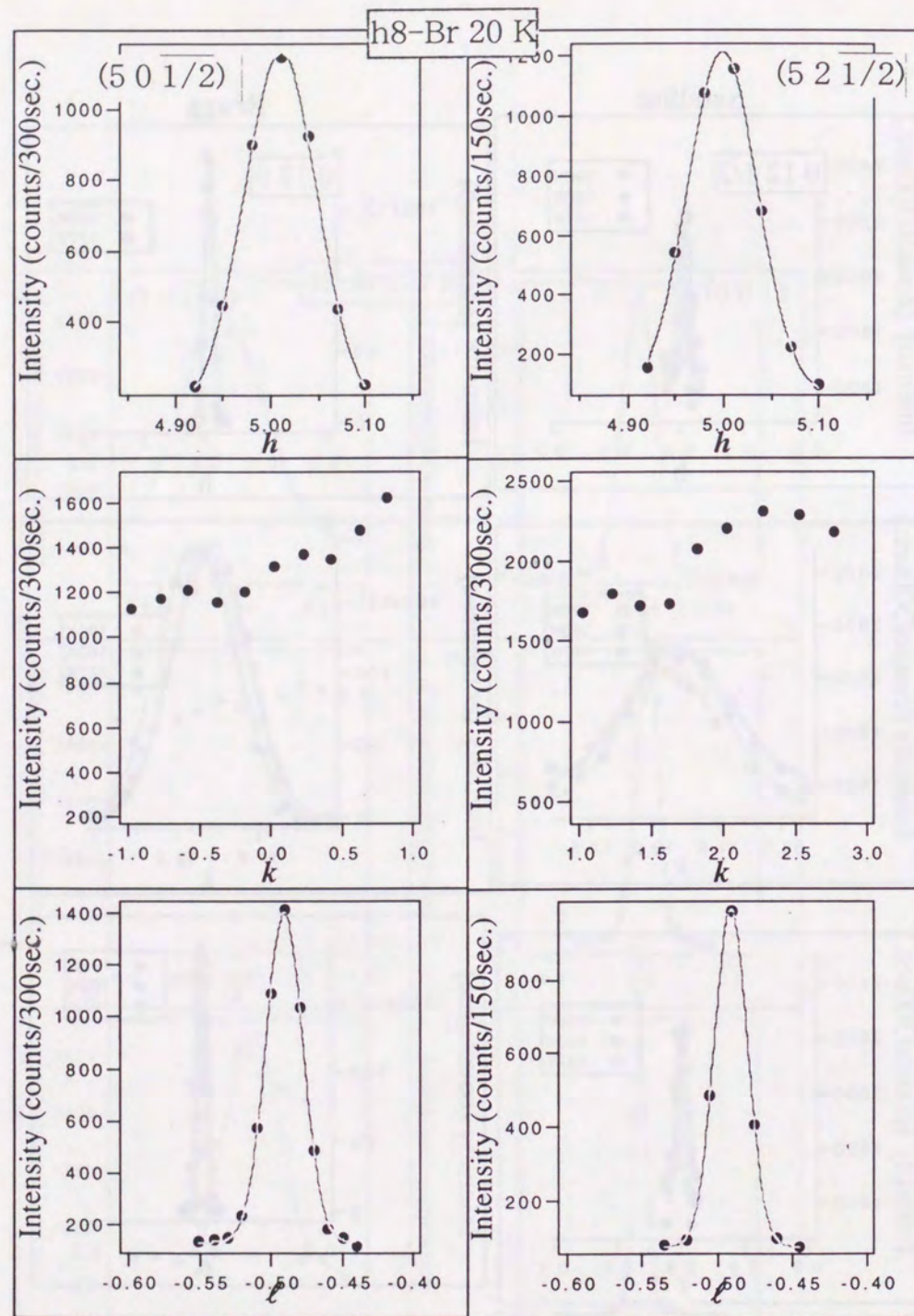


図 3.12: $\text{h8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の 20 K での Satellite($5\ 0\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($6\ 0\ -1$) のピークプロファイル. b 軸方向への変位を反映している.

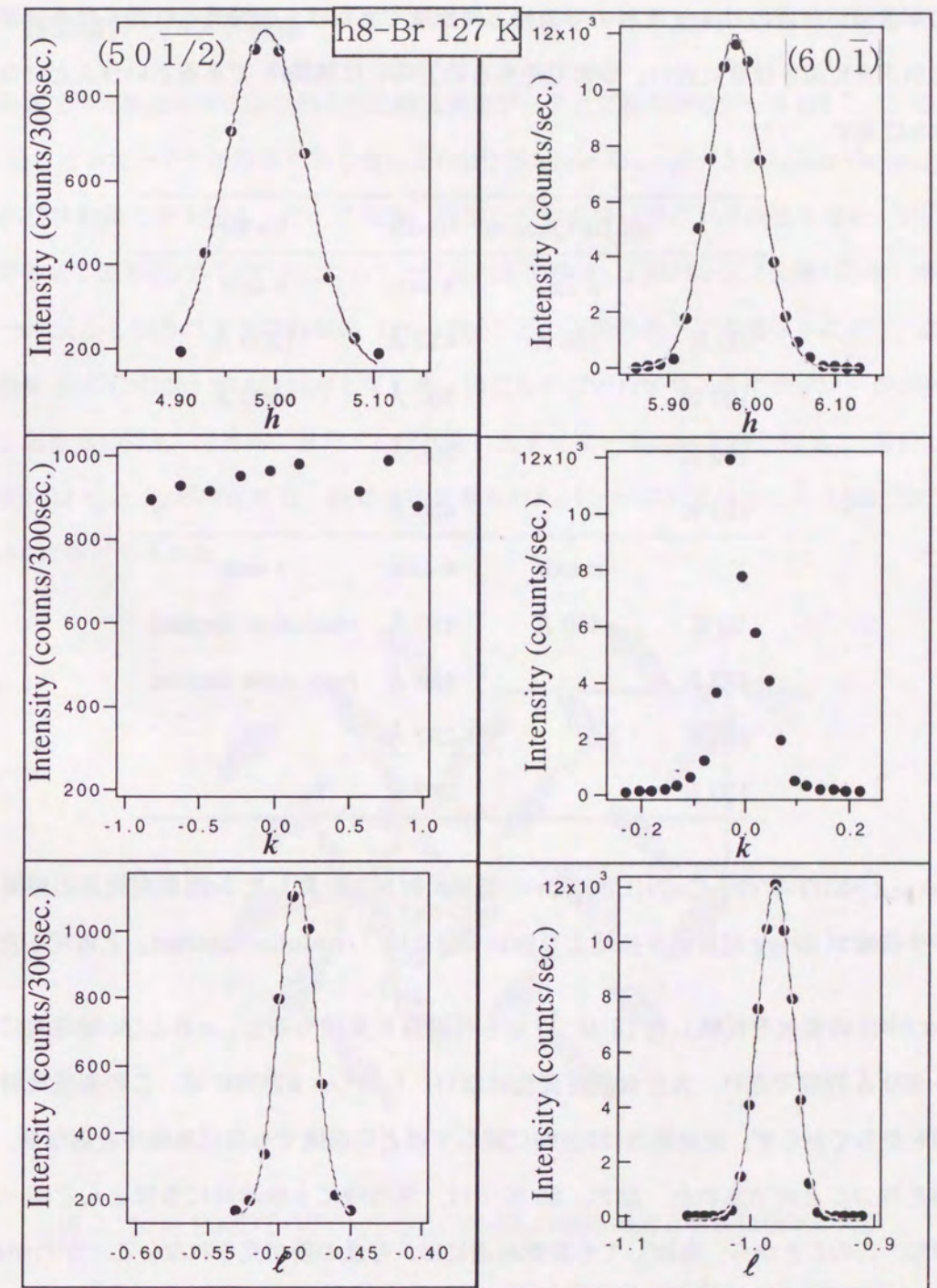


図 3.13: $\text{h8-}\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の 127 K での Satellite($5\ 0\ \frac{1}{2}$) と Bragg 反射 ($6\ 0\ -1$) のピークプロファイル. b 軸方向への変位を反映している.

$$\xi_b = 2\pi/[(\Delta k_{\text{satellite}} - \Delta k_{\text{Bragg}})b^*] \quad (3.1.3)$$

$$\xi_c = 2\pi/[(\Delta l_{\text{satellite}} - \Delta l_{\text{Bragg}})c^*] \quad (3.1.4)$$

となる。ここで、 $\Delta h, \Delta k, \Delta l$ はそれぞれの方向にスキャンしたピークの半値幅である。もし衛星反射の半値幅が付近の Bragg 反射の半値幅と同程度であれば、相関長 ξ は長くなる。逆に、半値幅が広いときには ξ は 0 に近い、つまりそちらの方向には無秩序であるということになる。結果を表 3.8 に示す。

	d8-Br Quench	d8-Br	h8-Br
	a axis	a axis	a axis
20 K	390 Å	420 Å	1200 Å
127 K		380 Å	1500 Å
160 K		390 Å	
190 K		450 Å	
	c axis	c axis	c axis
20 K	460 Å	480 Å	resolution limited
127 K		450 Å	resolution limited
160 K		330 Å	
190 K		370 Å	

表 3.8: κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の衛星反射から計算した 2c 超周期構造の相関長。衛星反射の半値幅が Bragg 反射の半値幅より狭い場合には「resolution limited」と表記した。

(*a* 方向) の変位を反映した $(5 \ 0 \ \frac{1}{2})$ から相関長を見積もると、*a* および *c* 軸方向にはどの温度でも 400 Å 程度であり、大きな温度変化はない。しかし、*k* 方向には、この衛星反射はピークの様相を呈しておらず、変調構造は *b* 方向に関してはどの温度でもほぼ無秩序とみなせ、2 次元的な相関を持つことが示された。なお、20 K では、急冷時にも徐冷時にもほとんど同一のピーク幅を持ち、このことから、急冷しても変調構造には、有意の差が見られないことがわかる。なお、 $(0 \ 12 \ \frac{1}{2})$ を用いた相関長の解析でも同様の傾向が観測された。

さらに、水素体の h8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 20 K と 127 K についてもプロファイル測定を行ったが、やはり d8 体と同様に *b* 軸方向には強く乱れていることが示された。(図 3.12,

3.13 参照) なお、*a* 軸方向の相関長は 1200 Å 程度であり、*c* 軸方向にもやはり重水素体より長い相関長を持つものの、同様に相関は 2 次元的であることが示された。

3.1.3 移動積分・バンド構造

本研究で平均構造解析により得られた結晶構造データと文献の構造データをもとに、Extended Hückel 法を用いて分子軌道計算をおこない HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) の重なり積分から移動積分を見積もった。その後、強結合近似を用いてバンド構造を得た。15-20 K と 127 K での全ての BEDT-TTF 塩について分子間の移動積分・上部バンド (伝導バンド) の幅: W_u 、ダイマー形成ともなうバンドの分裂幅 (gap): E_g などの結果のまとめを表 3.9 に示す。表中の各移動積分を表す記号は図 3.14 に対応している。図をみれば明らかなようにダイマー内の移動積分 t_{dimer} にあたるのは t_{b1} である。また、*c* だけ離れたダイマー間の移動積分は t_{b1} 、面心方向のダイマー間には t_p と t_q が存在する。計算の結果得られたバンド図およびフェルミ面についても図 3.15, 3.16 に挙げておいた。

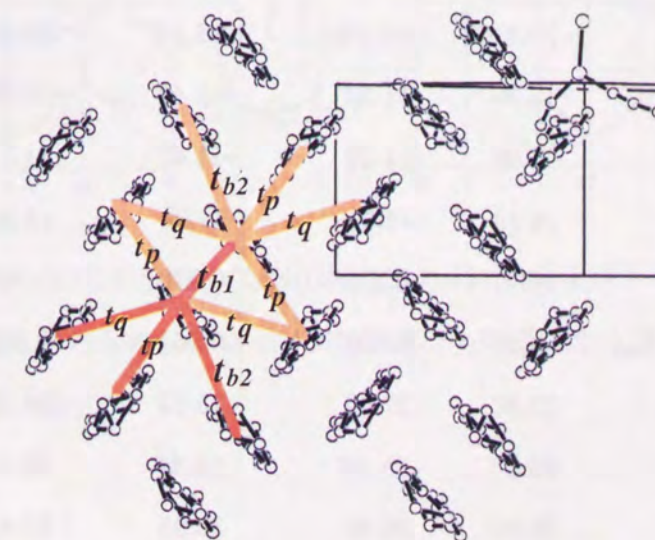


図 3.14: κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X の結晶構造と移動積分 t の関係

表 3.9 を一見して目に付くのが、 κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の方が κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩より $|t_{b1}|$ の値が大きく、その傾向は 20 K では顕著になっていることである。つまり、Cl 塩では低温でダイマー性が強くなっているといって差し支えない。また、電子相関／

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(127 K)	(127 K)**		(127 K)	(127 K)**
t_{b1}	-28.88	-28.6		-27.55	-27.81
t_{b2}	-11.22	-11.29		-10.44	-10.34
t_p	-10.82	-10.73		-11.22	-11.25
t_q	+4.22	+4.21		+3.97	+3.95
t_{b2}/t_{b1}	0.3896	0.395		0.379	0.372
$(t_p + t_q)/ t_{b1} $	0.521	0.522		0.551	0.547
E_g	25.72	25.23		23.76	24.38
W_u	62.16	61.83		61.71	61.65
W_l	35.59	35.61		35.38	35.28
$ 2t_{b1} /W_u$	0.929	0.925		0.893	0.902
	(15 K)	(15 K)	(20 K)	(20 K)	(20 K)*
t_{b1}	-30.18	-30.19	-28.33	-28.05	-28.5
t_{b2}	-11.39	-11.34	-10.49	-10.68	-10.6
t_p	-11.08	-11.22	-11.41	-11.51	-11.42
t_q	+4.19	+4.11	+3.92	+3.98	+3.91
t_{b2}/t_{b1}	0.377	0.376	0.370	0.381	0.372
$(t_p + t_q)/ t_{b1} $	0.506	0.508	0.541	0.552	0.538
E_g	27.86	27.86	25.13	24.15	25.35
W_u	63.05	63.16	62.21	62.95	62.31
W_l	36.56	36.89	35.96	36.44	36.21
$ 2t_{b1} /W_u$	0.957	0.956	0.911	0.891	0.915

表 3.9: 結晶構造を元に計算した移動積分 t (ダイマー内の t は t_{b1})・伝導バンドの幅: W_u ・エネルギーギャップ: E_g など. *結晶データは [42] を元に計算した. **結晶データは [43] を元に計算した.

バンド幅を近似的に与える $|2t_{b1}|/W_u$ でみても, Cl 塩は Br 塩より 20 K で大きな値を示すようになっている. ダイマリゼーションギャップ E_g についても, 同様に Cl 塩の方が Br 塩より大きな値となっている. つまり, バンドパラメータでみると, Cl 塩の方が明瞭にダイマー性が強いことを示している. 一方 d8 体と h8 体の違いは κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl でも κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br でもさほど大きなものではないように見受けられる. これについては, 後程議論をおこなう.

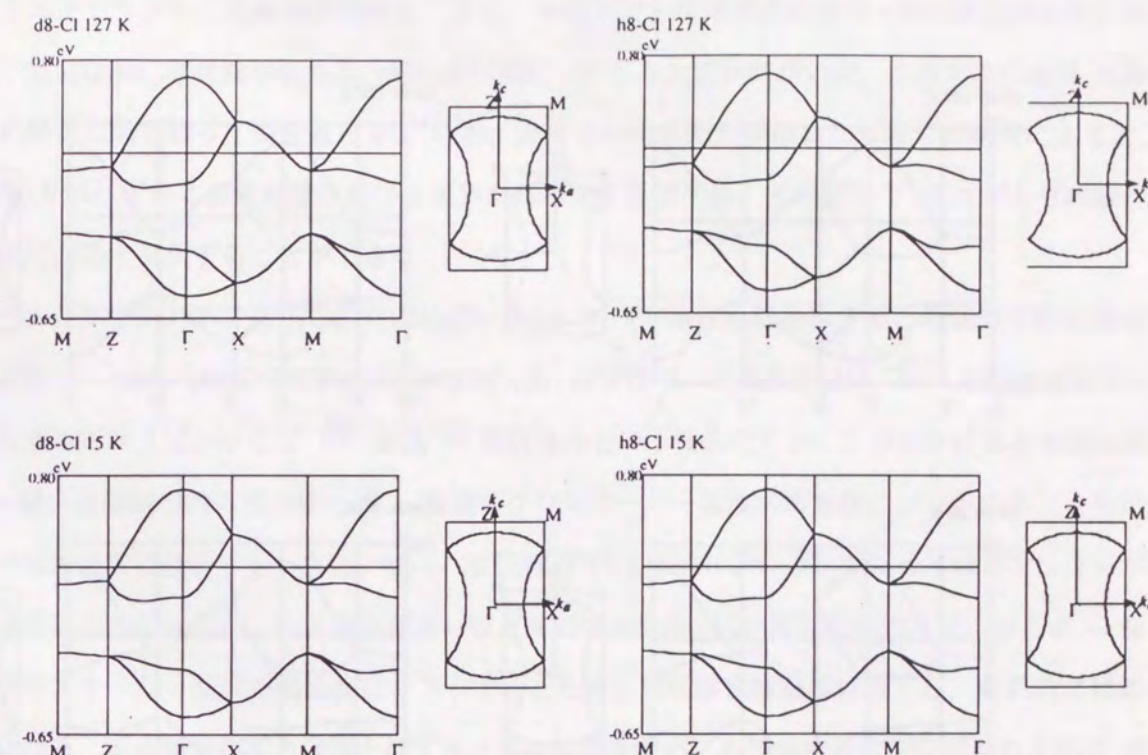


図 3.15: h8-および d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の 127 K および 15 K におけるバンド構造とフェルミ面. ただし, これらのうち h8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は文献 [43] の結晶構造データに基づいて計算した.

3.2 考察

ここまで κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X [X=Br, Cl] とその重水素置換体について見てきた. 本研究の結果の検討に入る前に, まずここで従来の研究から判っていることを整理しておく.

κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は h8 体, d8 体ともに常圧では絶縁体であり, NMR の測定結果からみると冷却とともに常磁性絶縁体 $\xrightarrow{\sim 150\text{K}}$ 常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ

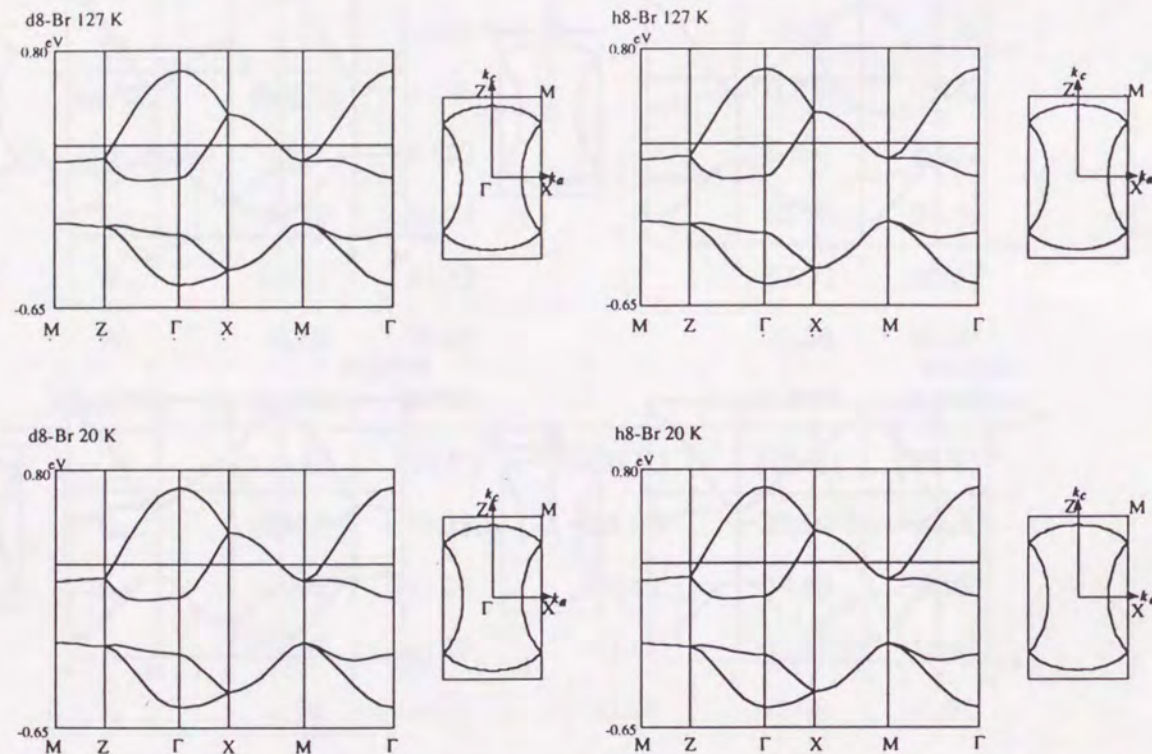


図 3.16: h8-および d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 127 K および 20 K におけるバンド構造とフェルミ面。ただし、これらのうち h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 127 K は文献 [43], h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 20 K は [42] の結晶構造データに基づいて計算した。

$\sim 60\text{K}$ 常磁性絶縁体+反強磁性的スピンゆらぎ(発散的) $\xrightarrow{30\text{K}}$ 反強磁性絶縁相 $\xrightarrow{20\text{K}}$ 反強磁性絶縁相+弱強磁性(スピンキャンティング)と変化していく。これに圧力をかけると、常磁性絶縁体+反強磁性的スピンゆらぎ(発散的)と反強磁性絶縁相の間に金属相が現れ始め、印加圧力の増加とともに金属相が広がり、常磁性絶縁体 $\xrightarrow{150\text{K}}$ 常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ $\xrightarrow{60\text{K}}$ 金属 $\xrightarrow{13\text{K}}$ 超伝導体 (0.3 kbar 以上) という温度変化を示すようになる。(この超伝導状態を更に冷却するとリエントラントに絶縁相が現れる。また、常圧下でも反強磁性絶縁相+弱強磁性のさらに低温に不完全な超伝導状態が現れる。超伝導状態についても大変興味深い。が、本論文では金属-絶縁体間の関係に的を絞って論を進める。) なお、伊東らの物理圧を印加した状態での研究によると、d8 体の方がわずかに金属絶縁体転移相境界が高圧側に位置する。その意味で d8 体がより絶縁性が強固であると表現することができる。

一方、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は h8 体、d8 体ともに徐冷すると最低温で超伝導状態になる。h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は常圧で、常磁性絶縁体 $\xrightarrow{150\text{K}}$ 常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ $\xrightarrow{60\text{K}}$ 金属 $\xrightarrow{13\text{K}}$ 超伝導体という変化をする。圧力をかけると常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ \rightarrow 金属のクロスオーバー温度が高温側にシフトするとともに超伝導転移温度は低下する。また、h8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br でも d 体ほどではないが冷却速度依存性がみられ、冷却速度が速いほど常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ \rightarrow 金属のクロスオーバー温度が低温側にシフトするとともに超伝導転移温度は低下し、最終的には絶縁相になる。徐冷効果が圧力効果と似て見えるのは興味深い。冷却速度に依存性が現れるのは 80 K 付近からである。

d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は、h8 体より冷却速度依存性が大きく、またサンプル依存性も多少はあるようである。80 K 以上では冷却速度によらず、ほぼ一定の結果を与える。80 K 以下の挙動については、0.1~2 K/min 程度の徐冷をすれば常磁性絶縁体 $\xrightarrow{150\text{K}}$ 常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ $\xrightarrow{30\text{K}}$ 金属 $\xrightarrow{15\text{K}}$ 反強磁性絶縁相+弱強磁性 $\xrightarrow{11.6\text{K}}$ 超伝導と反強磁性絶縁相+弱強磁性との混在、という順序で変化するようである。つまり h8 体との一番大きな違いは金属相と超伝導相との間に、反強磁性絶縁相がサンドイッチされることである。この冷却速度範囲では冷却速度が早くなるにつれ最低温の超伝導部分の体積は 20 % から 1~2 % へと減少する。この超伝導部分の体積は、h8 体より低い。また、電気抵抗率の測定では冷却速度が速いほど「常磁性絶縁体+弱い反強磁性的スピンゆらぎ \rightarrow 金属」のクロスオーバー温度が低温側にシフトするとともに超伝導転移温度は低下することが知られている [31]。別の電気抵抗測定の報告では

120K から一気に液体ヘリウム温度へ急冷すると金属的な挙動をしめす領域が消失し、超伝導転移も判らなくなる [69]. やはり冷却速度に依存性が現れるのは 80 K 付近から低温である. また 80 K から 60 K の温度範囲では一定時間保持することにより、超伝導の体積が増加するというアニーリング効果も見られるようである [69].

これらを、大づかみにまとめると、

1. 絶縁性の強さは $d8\text{-Cl} > h8\text{-Cl} > d8\text{-Br} > h8\text{-Br}$ であり、
2. Br 塩では急冷すると絶縁性が強くなる、この異常が起こる温度は 80 K 以下である

ということになる.

以上のようにこれら一連の物質の基底状態が、反強磁性絶縁状態から金属、超伝導状態まで分布する原因を、ダイマーを構成する BEDT-TTF 分子間の移動積分 t_{dimer} の大きさに応じて変化する実効的な on site Coulomb エネルギー U_{eff} と上部伝導バンドの幅 W_u の比の違いに求めて、統一的に解釈しようと試みたのがダイマーモデルであった (参照 1.2.5 節). 木野・福山らの Hartree-Fock 計算も同様の傾向を与え、定性的には $|t_{dimer}|$ の大きいところで、反強磁性絶縁相があらわれるという点で、ダイマーモデルを支持する結果を与えている.

ただし一番の問題は、ダイマーモデルには、構造的な裏付けがほとんど存在しないことであった. Cl 塩などでは、物理圧を印加すれば結晶の体積が縮まるが、絶縁性が弱まる. 化学修飾効果により、格子定数を増加させたのにもかかわらず、Br 塩では Cl 塩より絶縁性が弱まってしまうのである.

一方、本研究でこれまで得られた実験結果をまとめると、

1. Cl 塩では低温でダイマー性が強まる.
2. Br 塩では h8 体、d8 体の両方で 200 ~ 220 K 以下で 2 次元的な変調構造が成長する.
3. また Br 塩では、20 K では BEDT-TTF 分子とアニオンのフラストレーションが解消された様に見える.
4. エチレン基はどの塩でも 127 K では 90 % 以上 eclipsed に秩序化しており、20 K では h8-Br を除き 100 % 秩序化したと考えてよい.

ということになる.

以下では、この低温構造の特徴を良く吟味し、相互の関連を調べながら、ダイマーモデルに

基づいた理解が可能かどうか調べていく

3.2.1 エチレン基の配向

前述のように、平均構造解析の結果、d8-Cl 塩、h8-Cl 塩、急冷した d8-Br 塩、徐冷した d8-Br 塩のいずれもが、20 K では、100 % , eclipsed に秩序化していると考えられる. 一番乱れが残っているような、h8-Br でも staggered の割合はたかだか数% 程度である. これから以下の事が言える.

1. 化学置換効果によって現れた基底状態の変化は、エチレン基の配向度が変化したためではない. 唯一差が見られた h8-Br は、もっとも金属性が強い物質であり、この金属性を配向の乱れに求めるのは物理的にナンセンスである.
2. Br 塩で見られる、抵抗や超伝導比率の冷却速度依存性は、エチレン基の配向度が変化したためではない. もし、そうなら、大きく基底状態が異なる d8-Br 塩の急冷状態と d8-Br 塩の徐冷状態でエチレン基の配向度に有意の差があるのが自然である.
3. Br 塩で見られる、変調構造はエチレン基と無関係である. β - (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で見いだされた、エチレン基の配向とカップルした変調構造があまりにも有名なため、このエチレン基 = 変調構造のアイデアは、数多くの論文で、無批判に採用されている. 例えば、野上らの観測した h8-Br での変調構造は、論文内でその関連を否定しているにも関わらず、引用される時には『エチレン基の配向に関する変調構造』として引用されることさえある. しかし、20 K でエチレン基がほぼ 100 % 秩序化しても、変調構造は波数変化も強度変化もしない. これはエチレン基の配向が変調のオーダーパラメータになって『いない』ことを証明している.

結論としては、エチレン基は低温ではほぼ 100 % eclipsed に秩序化しているので、エチレン基の配向はこの κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X [X=Br,Cl] の基底状態を考える上で、無視してよい、ということになる.

3.2.2 変調構造

Br 塩でのみ、2c の変調構造が水素体で 200 K 以下で、重水素体では 220 K 以下で形成される. この構造変調による変位方向は主として a, b 両成分を持ち、a, c 面内に 2 次元的な相関を持っている. また、この変調は常圧の量子振動には観測されていないし、上述のようにエチレン基の

配向とも無関係である。これらの特徴から、この変調はアニオンシート内での相互作用によるものであることが推定できる。

翻ってアニオンシートに相互作用を求めるなら色々な点で辻褄があう。前述の様に、Br 塩では Cl 塩より構造的なフラストレーションを持っている可能性が高い。これは Br 塩でのみ変調構造を生ずることを説明する、さらに、アニオンチェーン間に反発的な相互作用が働いているとすると、図 3.17 のように、主たる変位方向と、変調周期の両方を自然に説明することができる。(反発的な相互作用は Br とエチレン基の H(6) との原子接触、エチレン基の H(5), H(7) とアニオンチェーンの N(0), C(12) との原子接触を考えれば良い) また、アニオンシートは薄く、厚い BEDT-TTF 伝導相に遮られているので、アニオンシート内での 2 次元相関を持つことも自然である。

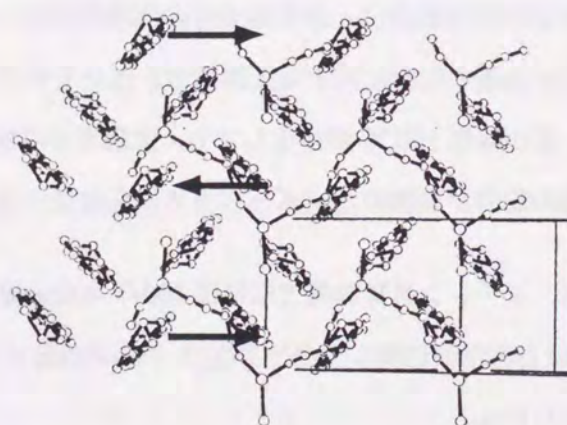


図 3.17: Br 塩の変調構造の変位の向きと周期の模式図。

変調構造の成因はアニオンシート内での構造フラストレーションであるとして、この変調構造の電子物性への影響が一番問題となろう。まず、本研究で明らかになった様に、基底状態が大きく異なる、急冷状態の d8-Br 塩 (絶縁状態)、徐冷状態の d8-Br 塩 (一部絶縁状態、一部超伝導状態)、徐冷状態の h8-Br 塩 (超伝導状態) で、同程度の振幅、2 次元的な相関長をもつ変調構造が観測された。また、より絶縁体が現れやすい、Cl 塩で変調構造がない。このことは、例えば

『この変調構造がもたらす乱れが Anderson Localization をひき起こし、絶縁状態を安定化する』などという議論とは根本的に相容れない。従って、『どの基底状態になるかということと、変調構造は大きな関連はない』と考えるのが自然であろう。ただし、この変調構造が電子系に何も影響を及ぼしていないという訳ではない。最近 Los Alamos のグループにより、38 テスラ以上という強磁場下でのみ h8-Br 塩でシュブニコフ・ドハース量子振動が観測された [44]。これはディンクル温度が 3.4 K と高いということ、すなわち、電子の散乱が大きいことを意味している。この成因として、2 次元的な相関しかもたない (層間方向には無秩序である) 変調構造を考えることは自然である。

3.2.3 80 K での構造変化

前述の様に、Br 塩と Cl 塩ではバンドパラメータの温度変化が異なる。すなわち、Cl 塩では低温で t_{dimer} が大きく増加する傾向をもつ。これは、Br 塩と Cl 塩では、温度降下に伴う構造の変化の大きさが違うということの意味している。どちらかの塩で異常なことが起こっている可能性がある。図 3.18, 3.19 と図 3.20 に低温での格子定数変化を示す。前者は電気容量による高精度の測定 [27]、後者は 4 軸回折計を用いた X 線による測定 [29] である。これからみて明らかな様に、h8-Br 塩、d8-Br 塩では 150 K から 80 K で a 軸方向に伸びるという異常を示し、80 K 以下で逆転して減りだす。逆に Cl 塩にはこのような大きな異常はない。この Br 塩の格子長 a 温度依存性から、150 K から 80 K で Br 塩はフラストレートしており、80 K 以下で構造が変化し始め、フラストレーションが解消されるというアイデアを立てることができる。現実には Br 塩ではアニオンチェーン内の C(11)-N(0)-C(12) の三角形の歪みが低温で解消されている。80 K 以下で、Br 塩の電子物性に冷却温度依存性があることも、このアイデアに符合する。では Br 塩のどの構造が、変化しているのだろうか？

温度降下により 80 K 付近で、変調構造にもエチレン基の配向度にも大きな変化がないことは上に述べた通りである。しかも、変調構造にもエチレン基の配向度にも冷却速度依存性がない以上、これらが、80 K 以下での構造変化を担っているとは考えられない。残ったのは分子シフトなど平均構造の変化である。この 80 K での構造変化が、BEDT-TTF の配列に影響を及ぼしていると考えれば、Br 塩と Cl 塩ではバンドパラメータの温度変化の違いを説明することができる。以下で、バンドパラメータの変化についてもっと詳しく検討する

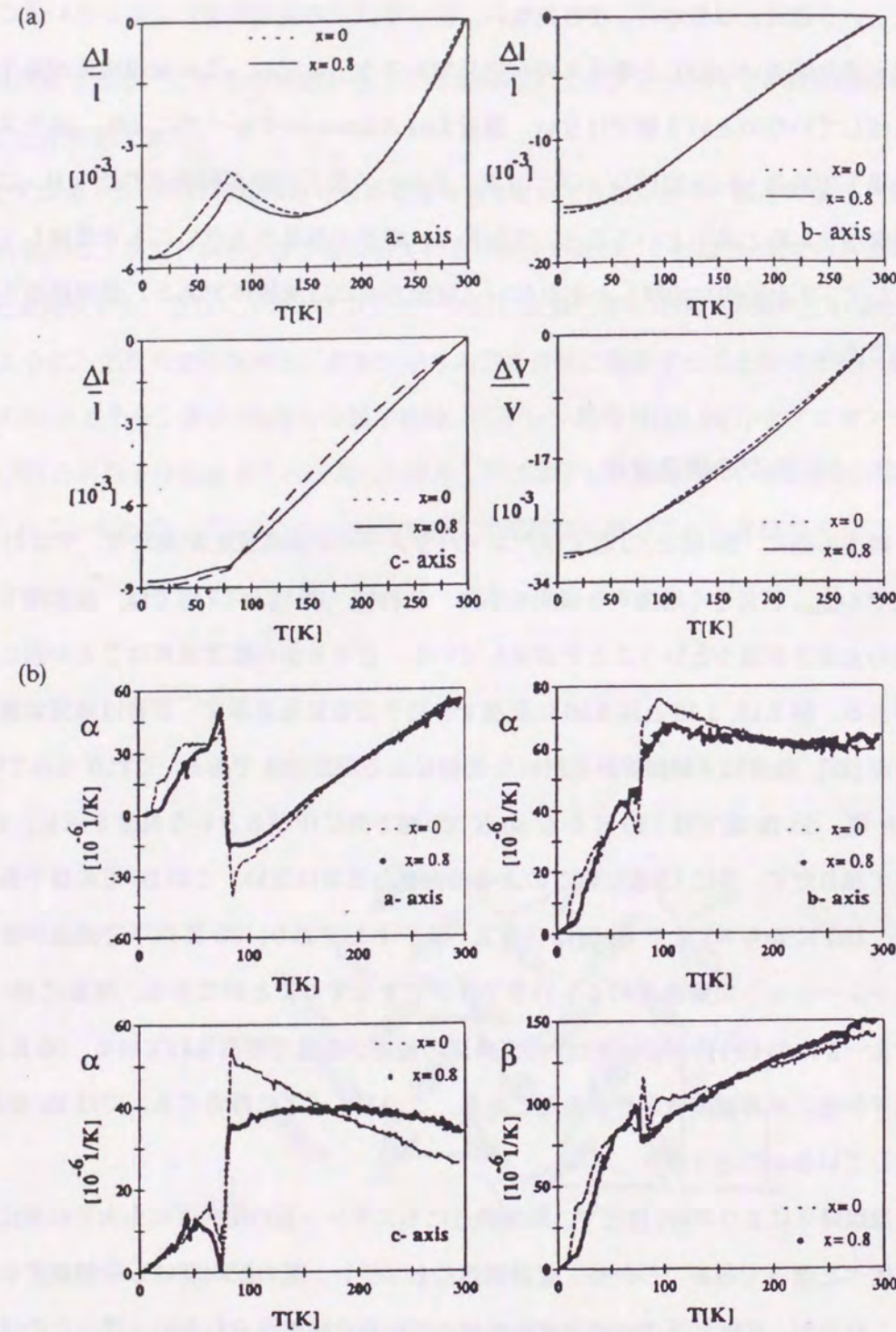


Fig. 1. (a) Temperature dependence of the relative change in length $\Delta l/l$ and in volume $\Delta V/V$ for a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br single crystal (sample #2), dashed line, and a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_{0.2}$ Cl $_{0.8}$ single crystal (sample #5), solid line. (b) Linear expansion coefficient $\alpha(T)$ along the three principal axes and volume expansion coefficient $\beta(T)$ for a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br single crystal (sample #2), dashed line, and a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_{0.2}$ Cl $_{0.8}$ single crystal (sample #5), solid line.

図 3.18: h8-Br 塩, h8-Br と h8-Cl の混晶の格子定数変化 [27]

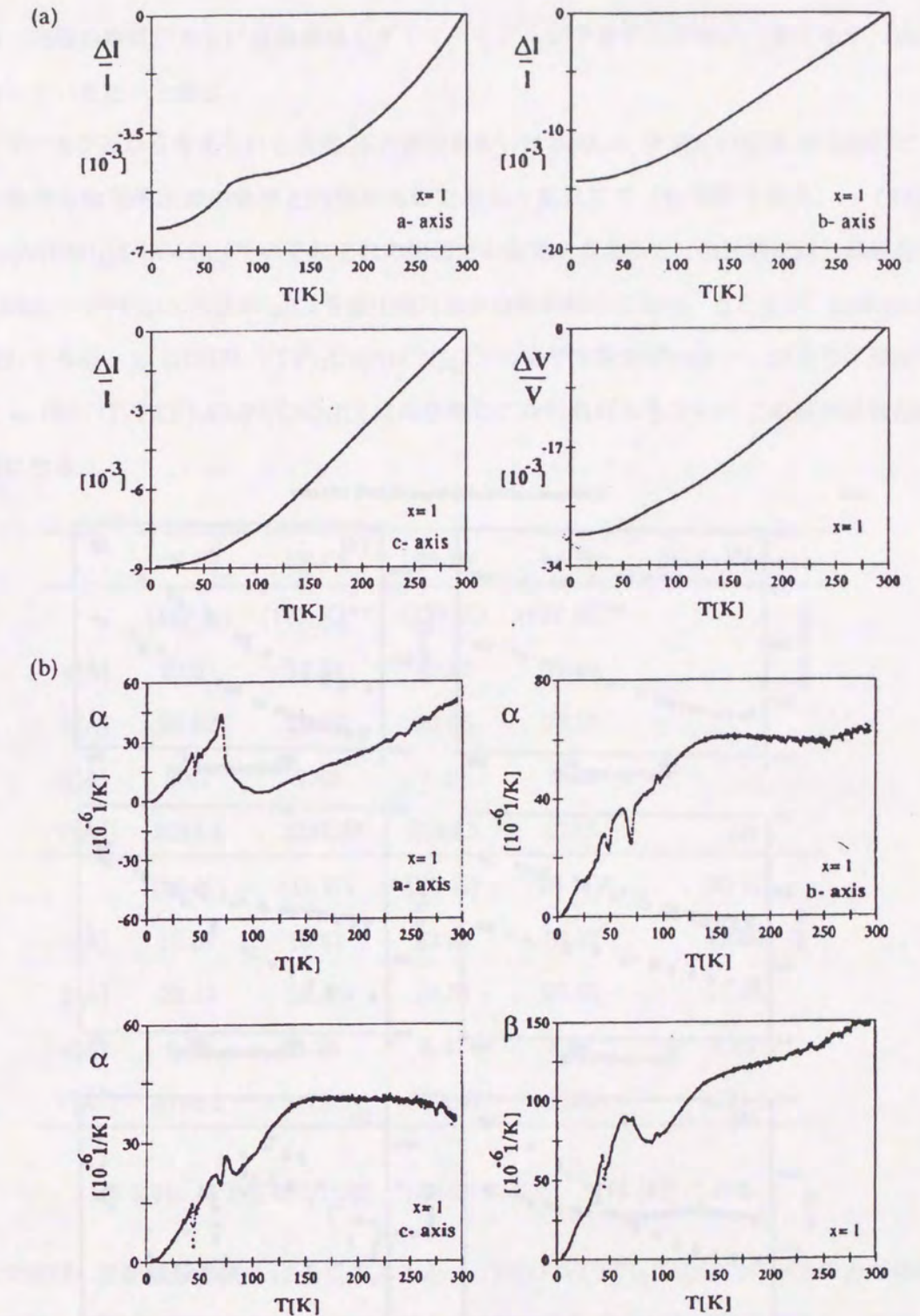


Fig. 2. (a) Temperature dependence of the relative change in length $\Delta l/l$ and in volume $\Delta V/V$ for a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl single crystal (sample #6), dashed line, and a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_{0.2}$ Cl $_{0.8}$ single crystal (sample #5), solid line. (b) Linear expansion coefficient $\alpha(T)$ along the three principal axes and volume expansion coefficient $\beta(T)$ for a κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl single crystal (sample #6).

図 3.19: h8-Cl 塩の格子定数変化 [27]

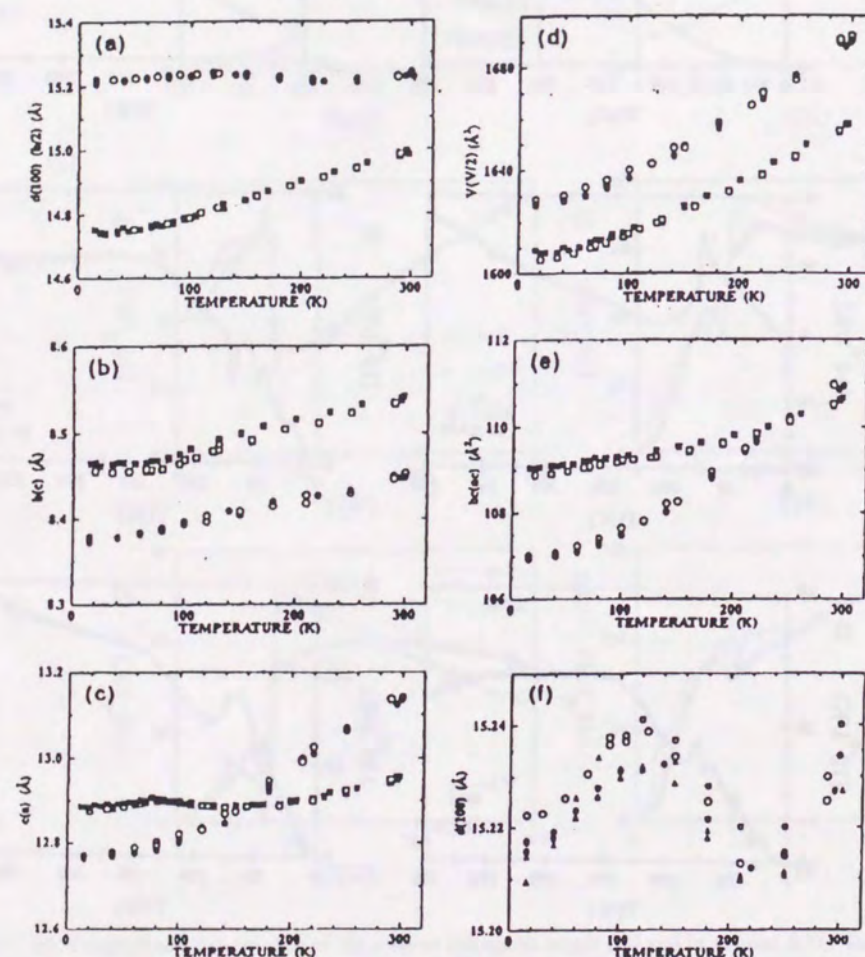


Figure 1. Temperature dependence of lattice parameters of κ -(h8- or d8-BEDT-TTF)₂X: O for h8-Cu(NCS)₂, ● for d8-Cu(NCS)₂, □ for h8-Cu(N(CN)₂)Br, and ■ for d8-Cu(N(CN)₂)Br. The definitions of lattice parameters are in text.

図 3.20: d8-Br 塩, h8-Br 塩, h8-NCS 塩, の格子定数変化 [29]

3.2.4 低温構造からみたダイマーモデルの妥当性

では、実際の物質が本当に低温領域でダイマーモデルが予言する傾向と一致するか、実験結果を検討していきたいと思う。

ダイマーモデルから考えられる温度-圧力相図あるいは Sushko, 伊東らの温度-圧力相図に、化学置換の効果を物理的圧力の効果と同等のものであると見立てて（化学圧力効果） κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X [X=Br, Cl] のそれぞれの相図での位置を考えると、物性的には当然絶縁体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl を低圧側におかなければならない。ところが、unitcell の体積を比較してみると κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の格子定数の方が小さい。つまり体積だけからみると κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は高圧側にこなければならぬ。この傾向は最低温でより顕著になる。

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br	h8-Br	d8-Br-Quench
	(127 K)	(127 K)**	(127 K)	(127 K)**	
a[Å]	12.91	12.91	12.89	12.88	
b[Å]	29.62	29.66	29.65	29.68	
c[Å]	8.41	8.42	8.49	8.48	
V[Å ³]	3214.4	3222.9	3244.5	3243	
	(15 K)	(15 K)	(20 K)	(20 K)*	(20 K)
a[Å]	12.87	12.87	12.89	12.87	12.89
b[Å]	29.42	29.43	29.51	29.55	29.53
c[Å]	8.38	8.38	8.47	8.47	8.47
V[Å ³]	3170.2	3173.5	3220.0	3220	3221.5

表 3.10: 格子定数の比較. *は [42] による. **は [43] による.

そこで再び、移動積分の表 3.12 を見てみると κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の方が体積が小さいにも関わらず、伝導バンドの幅に効くダイマー間の移動積分がほぼ同じである。実際、計算されたバンド幅は Br 塩と大きな差はない。ところが、 U_{eff} に寄与する $|t_{b1}| = |t_{dimer}|$ は明らかに κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の方が大きい。しかもこの傾向は 20 K で拡大する。この結果、ダイマー上のクーロン反発のバンド幅に対しての比 $|2t_{dimer}|/W_u = U_{eff}/W_u$ も、 κ -(BEDT-

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br	h8-Br	d8-Br-Quench
	(127 K)	(127 K)**	(127 K)	(127 K)**	
$D_{dimer}[\text{\AA}]$	3.67	3.67	3.69	3.69	
	(15 K)	(15 K)	(20 K)	(20 K)*	(20 K)
$D_{dimer}[\text{\AA}]$	3.64	3.64	3.68	3.68	3.67

表 3.11: ダイマー内の BEDT-TTF 中心間距離. *結晶データは [42] を元に計算した. **結晶データは [43] を元に計算した.

TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clの方が大きくなり、この塩を、絶縁相が現れる低圧側に置くのが適当ということになる。では、何故 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl と κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の間にその様な差が生まれるのであろうか？ 80 K の構造異常は、Br 塩にのみ現れているので、Cl 塩では自然な熱収縮により、ダイマー化が進み、Br 塩では、構造異常によりダイマー化が阻止されると考えることにしよう。バンドパラメータに現れた変化は別の量にも現れているだろうか？

BEDT-TTF 分子中央の C=C ボンドの midpoint 間の距離をダイマー内で比較してみることにする。(表 3.11) 127 K ではさほど大きな差はないが、20 K でははっきりと κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の方が BEDT-TTF の重心間距離が小さくなっており、ダイマー化が進んでいることがわかる。

以前述べた様に、Br 原子はダイマー間の狭間に位置しており、ダイマーを構成する分子を引き裂くような形で存在している (図 3.21 参照)。BEDT-TTF 分子のエチレン基は反対側のアニオンチェーンにも接触しているが、その部分で構造が 127 K でフラストレートしていることは既に述べた。このような状況は、ダイマー側の Br 塩と BEDT-TTF 分子との原子接触部の反発も強くなっていることを予見させる。20 K では反対側のアニオンと BEDT-TTF 間の配置がわずかに変化して構造が安定化している。このことにより、多少の余裕が生まれ、ダイマー中の一方の分子は Br から遠ざかる傾向を持つであろう。これは、BEDT-TTF が Cl 原子に接触せず熱収縮により自由にダイマー化が進行できる Cl 塩とは大きく異なっている。このため 20 K で Cl 塩の t_{b1} がより大きく増加している。また、Br 塩ではダイマーを構成する片方の BEDT-TTF 分子を Br 原子が押しやるためダイマー内の BEDT-TTF 分子間は広がる。このことを反映して特に $(a+c)/2$ 方向のダイマー間の $t(=|t_p|+|t_q|)$ とダイマー内の移動積分 $|t_{dimer}|(=|t_{b1}|)$ の比は Br 塩の方が低温で相対的に大きくなっている。(表 3.12 参照)

	d8-Cl	h8-Cl	d8-Br-Quench	d8-Br	h8-Br
	(15 K)	(15 K)	(20 K)	(20 K)	(20 K)*
t_{b1}	-30.18	-30.19	-28.33	-28.05	-28.5
t_{b2}	-11.39	-11.34	-10.49	-10.68	-10.6
t_p	-11.08	-11.22	-11.41	-11.51	-11.42
t_q	+4.19	+4.11	+3.92	+3.98	+3.91
t_{b2}/t_{b1}	0.377	0.376	0.370	0.381	0.372
$(t_p + t_q)/ t_{b1} $	0.506	0.508	0.541	0.552	0.538
Eg	27.86	27.86	25.13	24.15	25.35
W_u	63.05	63.16	62.21	62.95	62.31
W_l	36.56	36.89	35.96	36.44	36.21
$ 2t_{b1} /W_u$	0.957	0.956	0.911	0.891	0.915

表 3.12: 結晶構造を元に計算した移動積分 t (ダイマー内の t は t_{b1})・伝導バンドの幅: W_u ・エネルギーギャップ: Eg など. *結晶データは [42] を元に計算した. **結晶データは [43] を元に計算した.

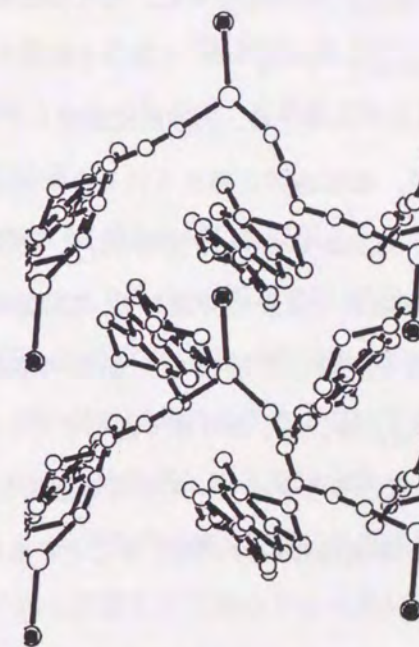


図 3.21: アニオンと BEDT-TTF 層の位置関係. 黒い原子が Br または Cl 原子.

こうしてみると、Br と Cl の間の化学置換の効果は格子全体の大きさを変えることにあるのではなく、主にダイマーの大きさを変えることにあるということもできる。ただし、バンドパラメータや BEDT-TTF 間の距離の温度変化から見て取れる様に、この効果は、室温で既に存在している訳ではなく、温度降下とともに強調されていくのである。このような温度変化は河本らの NMR による $(T_1T)^{-1}$ の測定結果 [25] で Br 塩と Cl 塩が室温から 80 K 付近までは同一の挙動を示すが、80 K 以下では両者の間に徐々に開きが出始めること（図 1.21 参照）と対応しているように思われる。

結果として最低温では Cl 塩の方がダイマーのサイズがより小さくなり、 $|t_{dimer}|$ は大きい。 $U_{eff} \approx |2t_{dimer}|$ の近似の下で、Cl 塩の方がより大きい on site Coulomb エネルギー U_{eff} をもつことになる。一方、Br 塩と Cl 塩とでは低温でもバンド幅はあまり変わらないので、結局、 U_{eff}/W_u でみても Cl 塩はより Mott 絶縁体側に位置することになる。

以上のような考察で、相図に対する Br と Cl についての化学置換効果を無理なく解釈することができる。

3.2.5 U_{eff} と上部バンド幅 W_u による解析

以下では $U_{eff} \approx |2t_{dimer}|$ とは近似せずに、元々 Hubbard モデルをつかってダイマーに対して計算された、 $U_{eff} \approx |2t_{dimer}| + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$ を用いて解析をおこなう。ただし、ここで BEDT-TTF 分子の on site Coulomb エネルギーは、実験的に確定しているとは言えないので、Knight shift の解析や、理論計算により、ほぼ適切と考えられる 0.6~1.0 eV の範囲で計算をおこないグラフにした。このダイマー上の on site Coulomb 反発 U_{eff} 、及びその上部バンド幅に対して比 U_{eff}/W_u も Cl 塩と徐冷状態の Br 塩とではよく分離して、Cl 塩の方が強相関側に位置する。これはダイマーモデルがこれらの値を使用しても Cl 塩と徐冷状態の Br 塩の間については矛盾がないことを示している。なお、 U_{eff}/W_u が 1 よりずっと小さく 0.43 前後であるが、これは木野・福山らのハートリーフォック計算のうちダイマーモデルを採用した $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩に関する計算結果でも $U_{eff}/W_u \sim 0.5$ 付近で金属-絶縁体転移が起こることと概ね符合している。

3.2.6 d8- κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の急冷相

d8- κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ を 80 K より上の温度から急冷すると、冷却速度に応じて低温で現れる金属相の範囲が縮小し、ついには低温まで絶縁体のように振る舞うようになる。80 K 以上から急冷した場合と徐冷した場合とで構造に差が出ることが期待される。

徐冷の条件下で測定したと思われる Bond 法による d 体と h 体の格子定数の温度変化 [29] をみると、d 体でも h 体でもほとんど同じ振る舞いを示している。ともに a 軸が 150 K から 80 K の間で上昇し 80 K で鋭いキंकをもってまた減少に転じるという結果が得られている。また、c 軸は全温度領域で減少するが 80 K を境にして、低温側で変化率がかなり減少している。これらの傾向は h 体についての熱膨張率の測定でも似た結果が得られている [27]。その熱膨張率の測定は h8- κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ についても行われており、その結果によると 80 K の異常はかなり弱くなり a 軸についてはきわめて小さくなり、上昇して”山”にはなったりせず”肩”をつくるに止まる。他の軸については 80 K の異常はない。

今回の実験で得られた 127 K や徐冷状態の 20 K の格子定数をそれらの実験と比較すると誤差の範囲でよい一致を示している。もし急冷により 80 K での構造変化が完全に抑制されるのであれば、a 軸の長さに増大がみられるはずである。しかしながら、急冷相（冷却速度:80K 付近で 2.5 K/min, 平均 3.4 K/min）と徐冷相（冷却速度:0.04 K/min）の格子定数を 20 K で比較するとほとんど変わらない。（参照、表 3.10）2.5 K/min 程度の急冷速度では 80 K での構造変化を完全に抑制するのは難しいのかも知れない。ただ、 $^1\text{H-NMR}$ などの測定では 2 K/min の急冷速度でも超伝導成分は 1~2% 以下に抑えられる [25] ので、本研究でおこなった急冷でも、電子物性の変化をひき起こすには充分のはずである。

U_{eff} については d8-Br 急冷相も他の Br 塩と非常に近い値を与える。しかし、 U_{eff}/W_u をとるとバンド幅の違いを反映し $U_{\text{BEDT-TTF}} < 0.8$ eV の範囲では d8-Br 急冷相は Cl と極めて近い値を示す。つまり、d8- κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の急冷相と徐冷相を隔てるものは、 U_{eff} ではなく、バンド幅、つまりダイマー間の移動積分の大きさの違いであることがわかる。冷却とともに格子が縮むとき、徐冷時には 80 K の構造変化により分子間のパッキングが変化してダイマー間の移動積分が増大する。（おそらく a-c 平面内の格子定数の温度依存性に大きな変化が現れる 80 K 付近で主にその様なパッキングの変化が進むのであろう。）これに対し、急冷した場合はダイマー間のパッキングが充分に変化できず、移動積分が小さい値で凍結しているものと考えられる。

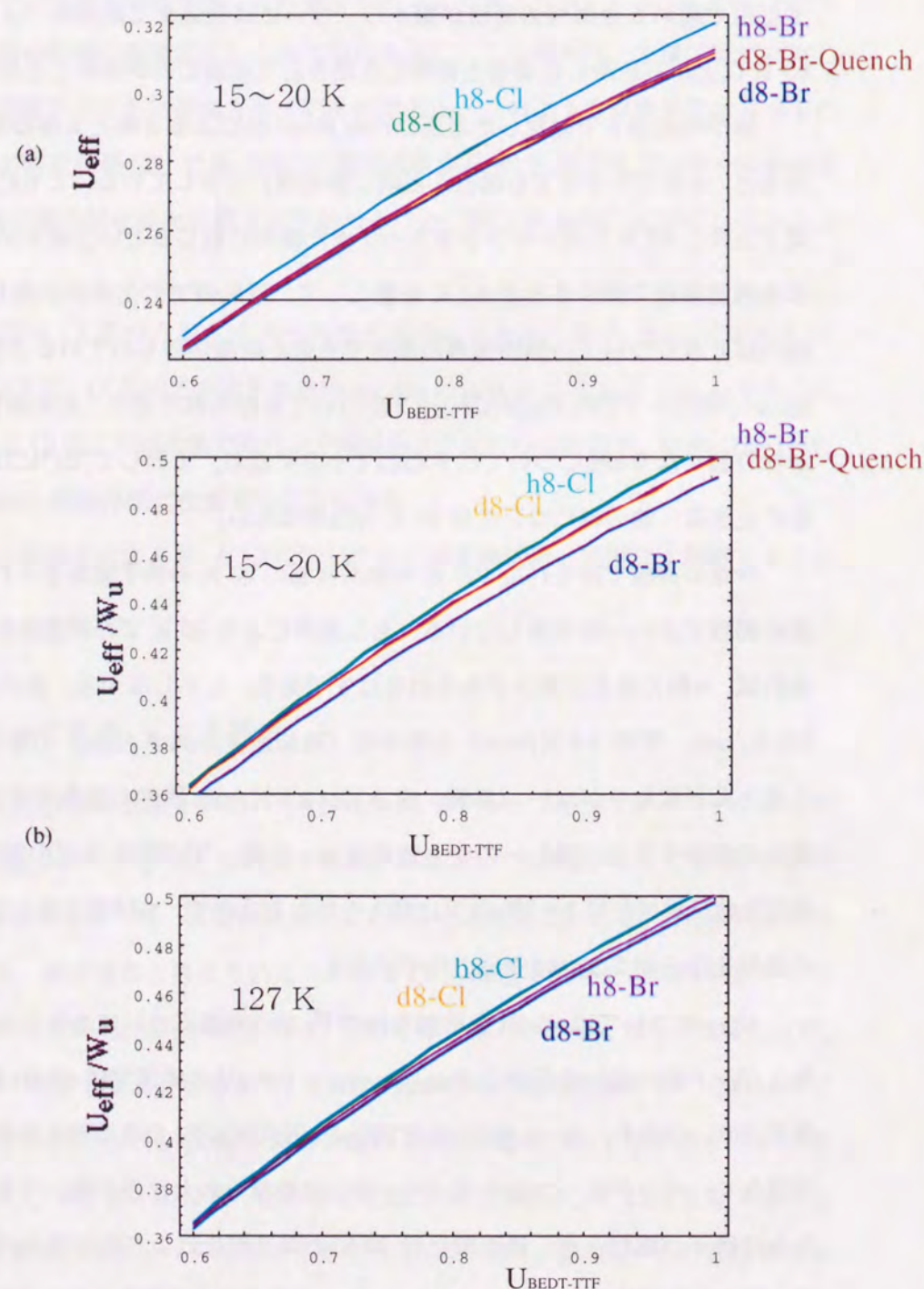


図 3.22: (a) U_{eff} と (b) U_{eff}/W_u

ここで気になるのは、h8-Br 塩の結果である。 U_{eff} についても、また、 U_{eff}/W_u についても、徐冷状態の d8-Br 塩ではなく、急冷状態の d8-Br 塩と重なってしまっている。

公表されている論文には、冷却速度の記述はないが、この構造データは急冷時に対応するものであるとの印象を受ける。その理由は、h8-Br での温度因子の大きさのためである。前述のように、20 K では、h8-Br のエチレン基の温度因子だけ突出して高い（急冷時の d8-Br より高い。）これは急冷によるエチレン基の部分的な凍結を示唆している。また、U. Geiser らが構造解析をおこなった時点では、h8-Br に冷却速度依存性があることは知られていなかったこと、我々が急冷状態を観測したときの冷却速度 2.5 K/min も、通常の研究グループでは急冷とは意識しないで、実際におこなっている値であることから、Geiser らが試料を結果的に急冷してしまった可能性は決して小さくないと考えている。d8-Br 塩の徐冷時におこなった 0.04 K/min という遅い冷却速度は、時間がかかり過ぎるため通常の X 線測定では採用されることは多くない。そのような観点から、h8-Br の全てのバンドパラメータを見てみると、急冷時 d8-Br とかなり良く一致していることが見て取れる。

d8-Cl 塩はほんのわずかながら、 U_{eff}/W_u では h8-Cl より強相関側に位置する。これは、d8-Cl 塩のほうが実験的にも Mott 性がわずかに強いということと符合する。ただしこの程度の差異は誤差の範囲内ではある。以上、d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl, h8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl, d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, h8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の徐冷時および d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の急冷時の構造の 5 つの場合について検討してきた。これらの低温構造と電子状態の対応はダイマーモデルに沿った枠組みで、Mott 絶縁体とこれに隣接する金属相として以下のように理解可能である。

1. d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl, h8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl はダイマー性が強く U_{dimer} が大きいため U_{eff}/W_u が大きく絶縁体となる。
2. d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の徐冷時には 80 K の構造変化の影響で、Cl 塩とバンド幅はさほど変わらないもののダイマー性が弱く U_{dimer} が小さいため U_{eff}/W_u が小さく金属状態が実現する。
3. d8- κ - (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の急冷時には 80 K の構造変化が不完全になり、ダイマー性 U_{dimer} は徐冷状態と大して変化しないものの、バンド幅は小さくなる。結局 U_{eff}/W_u が大きくなり絶縁体側（強相関側）にシフトする。

4. h8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br のバンドパラメータは急冷時の d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu [N(CN)₂]Br に良く似ており、急冷後に測定されたものである可能性がある。

最後に、127 K での U_{eff}/W_u のグラフを載せる。これには Br 塩と Cl 塩であまり大きな差は見いだされない。前図と見比べると 80 K における構造変化が基底状態を決定していることが良くわかる。

第4章 θ 型有機伝導体

4.1 実験結果

4.1.1 格子定数の変化

図 4.1(a) に格子定数の圧力変化を示す。格子定数の値は常圧下の値で規格化してある。1.2 kbar までは格子定数の変化は比較的小さい。1.2 kbar から 3.0 kbar の領域で異方的な格子定数の大きな変化が見られる。3.0 kbar を越えた領域では、 a 軸の長さが圧力とともに増大していくのが判る。既に述べたように、森初果らの実験結果によると θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の Cs を全て Rb に置換すると 1.4% unitcell の体積が縮み、このとき a 軸は 3.4% 増大し、 c 軸は 4.6% 減少する [46]。このような格子定数変化の大きな異方性は BEDT-TTF 分子の回転によるものであった。実際に物理圧をかけた場合にはグラフから判るように、1.2 kbar 印加時の 0.8% unitcell の体積が縮みに対して、 a 軸も 0.2% 減少し、 c 軸は 0.5% 減少するという変化をみせ、異方性がさほど大きくないことがわかる。また、1bar と 10 kbar との間では BEDT-TTF 分子のスタック軸である c 軸は 0.85 % /kbar の割合で変化しているが、この値は TTF-TCNQ, (TMTSF)₂PF₆ あるいは (DMeDCNQI)₂Cu といった低次元有機伝導体に見られる典型的な値 0.5 % /kbar と比べると幾分大きい程度である。このことは、おそらく物理圧を加えたときの BEDT-TTF 分子の回転が化学圧効果の場合ほどには大きくないことを示している。

図 4.1(b) に室温の値で規格化された格子定数の温度変化を示した。こちらは格子定数の温度変化の異方性は更に小さい。

4.1.2 常圧低温下の構造変調

既に述べたように X 線ラウエ写真で、 $q_2=(0 \text{ ? } 1/2)$ の強度が 40 ~ 50 K で増大することが判っている。この衛星反射をより分解能の高い 4 軸回折計で測定した。(図 4.2) スキャン方向は室温から存在する $2a^*+c^*$ ディフューズストリークに沿って、 $(\bar{3} \ 1 \ 1/2)+(2\xi \ 0 \ \xi)(-0.09 \leq \chi \leq 0.48)$ 方向に行っ

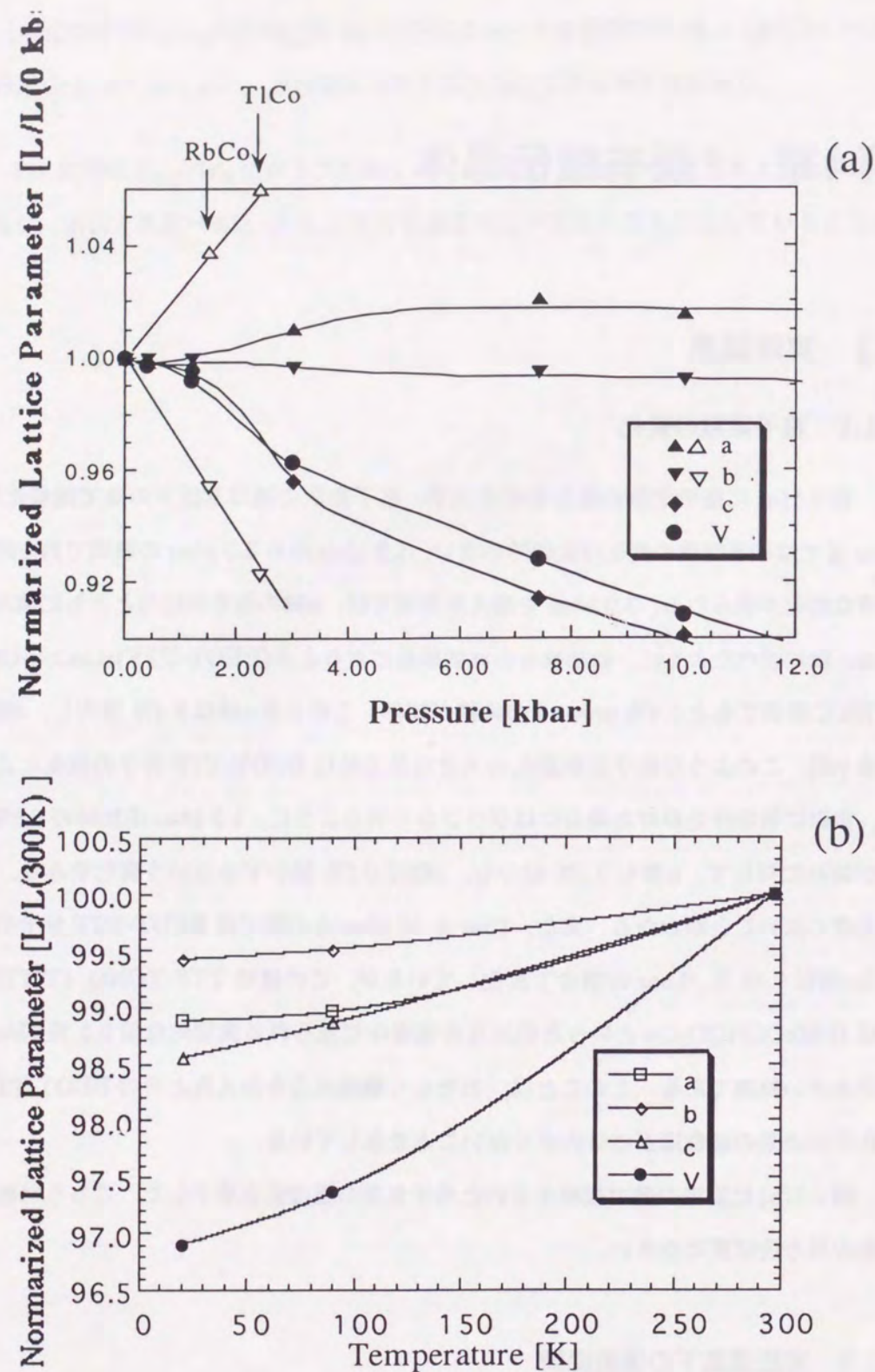


図 4.1: θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の格子定数. (a) 圧力依存性, Δ は化学置換体の常圧下の体積から化学圧効果を見積もってプロットしてある. (b) 温度依存性.

た. 90 K の温度では $(\bar{2}11)-q_1:q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ には弱いピークが, $(\bar{3}10)+q_2:q_2 = (0 \ k \ 1/2)$ には有限のピークが観測された. q_2 ピークの強度は近くの Bragg 反射のおよそ 10^{-5} 程度にあたる. さらに冷却してゆくと, q_2 ピークはほとんど変わらないのに対し, q_1 ピークは成長し 20 K の温度ではおよそ 5 倍の大きさとなる.

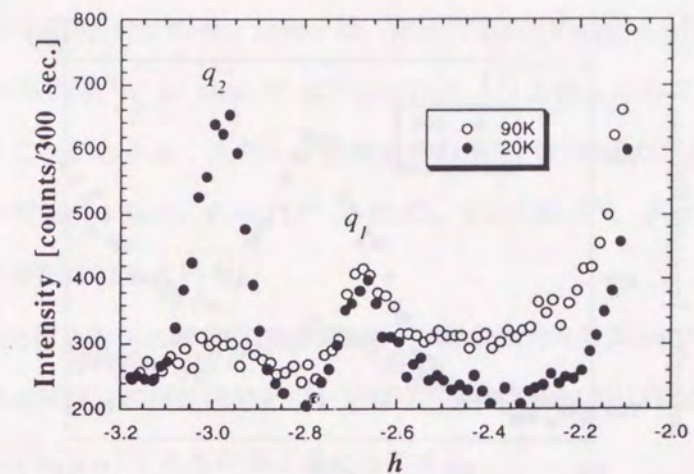


図 4.2: θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の散漫散乱強度の Q-空間でのプロット. スキャン方向は室温から存在するディフューズストリークに沿って, $(\bar{3} \ 1 \ 1/2) + (2\xi \ 0 \ \xi)(-0.09 \leq \chi \leq 0.48)$ 方向. $(\bar{2} \ 1 \ 1)-q_1:q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ と $(\bar{3} \ 1 \ 0)+q_2:q_2 = (0 \ k \ 1/2)$ の 2 つのピークが観測されている.

$(\bar{3}10)+q_2$ の b^* 軸方向にスキャンしたときのプロファイルを図 4.3 に示す. 90 K では k (index of b^*) 依存性は非常に小さく, このことから b 軸にそった方向にはほとんど秩序化していないことが判る. つまり, q_2 の構造変調は 90 K では 2 次的に秩序化しているだけということになる. 冷却すると平らだった強度が $k=1$ のところにはっきりピークを形成し始める. 20 K では q_2 は波数 $(0 \ 0 \ 1/2)$ の 3 次的に秩序化した構造変調になる. q_2 ピークの半値半幅の逆数から b 軸方向の変調の相関長はおよそ 180 Å と見積もれる. 他方, q_1 散漫散乱強度の k 依存性は, 図にみるように 90 K でも 20 K でも僅かなもので, $q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ の構造変調が低温においても依然として b 軸方向には秩序化せず ac 平面内の 2 次的な秩序化しかしていない.

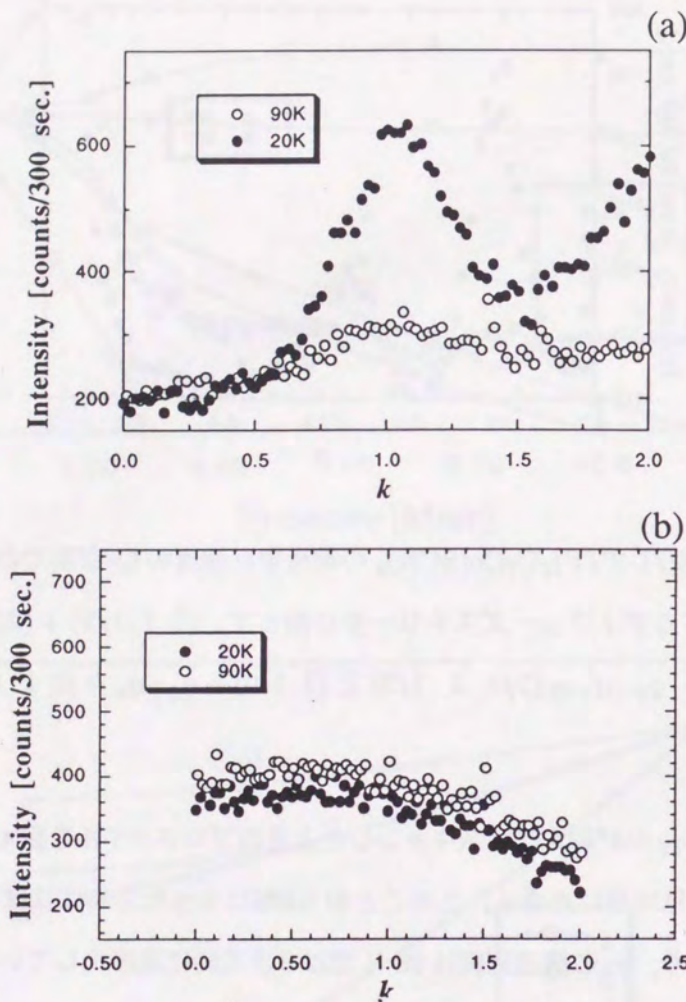


図 4.3: (a) $(\bar{3} 1 0) + q_2 : q_2 = (0 k 1/2)$, (b) $(\bar{2} 1 1) - q_1 : q_1 = (2/3 k 1/3)$ のピークプロファイル。

4.1.3 高圧下の平均結晶構造とバンド構造

分子剛体近似 (2.3.1 参照) のもとで最小 2 乗法により得られた圧力下の原子座標と温度因子を表に示しておく。空間群は I_{222} ，格子定数は，7.4 kbar 時に， $a = 10.01 \text{ \AA}$ ， $b = 43.17 \text{ \AA}$ ， $c = 4.456 \text{ \AA}$ ， $V = 1925 \text{ \AA}^3$ ，10 kbar 時に， $a = 9.90 \text{ \AA}$ ， $b = 43.03 \text{ \AA}$ ， $c = 4.460 \text{ \AA}$ ， $V = 1899 \text{ \AA}^3$ である。BEDT-TTF 分子間の 2 面角 θ は，常圧で 105° ($V=2074 \text{ \AA}^3$) [45] であったものが，7.4 kbar で 113° ($V=1925 \text{ \AA}^3$)，10 kbar で 112° ($V=1899 \text{ \AA}^3$) となっており，格子の縮みとともに分子が回転していることがわかる。ただし，化学置換の効果（化学圧力効果）によって格子の縮みを起こしたときの回転角の変化， $\theta = 111^\circ$ (θ -RbCo, $V=2046 \text{ \AA}^3$)， $\theta = 116^\circ$ (θ -TlCo, $V=2017 \text{ \AA}^3$) と比較すると回転角は小さい [45]。

得られた構造をもとに BEDT-TTF 分子間移動積分を計算し，バンド構造を求めた。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ の移動積分とバンド幅は，他の塩 (θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbCo(SCN) $_4$ ， θ -(BEDT-TTF) $_2$ TlCo(SCN) $_4$) とともに表にまとめてある。

	meV				
	θ -CsCo[45]	θ -CsCo(7.4 kbar)	θ -CsCo(10 kbar)	θ -RbCo[45]	θ -TlCo[45]
t_c	-5	-51	-49	-33	-49
t_p	+106	+134	+137	+99	+100
W	860	1070	1090	820	820

表 4.1: θ -(BEDT-TTF) $_2$ MCo(SCN) $_4$ [M=Cs, Rb, Tl] のバンドパラメータ

物理圧であっても化学圧であっても，BEDT-TTF 分子のスタッキング軸である c 軸方向の移動積分 t_c は常に 6~10 倍に増加しているのに対して， $|t_p|$ に関しては，Cs を Rb などで化学置換して格子の体積を小さくする “化学圧” では減少，物理圧では増加というはっきりとした相違がみられる。その結果，7.4 kbar や 10 kbar の物理的圧力下のバンド幅 W は 1 eV ほど増大することになる。

以上をまとめると，

1. 格子定数の異方性
2. BEDT-TTF 分子間 2 面角 θ

3. 移動積分の異方性

4. バンド幅 W

の4点について化学圧力効果と実際の物理的圧力の効果とは際違った違いがあるということになる。

圧力下の金属-絶縁体転移は Mott 絶縁体化とは考えにくい。物理圧を加えるとバンド幅 W が増加するにもかかわらず M-I 転移温度が上昇するからである。では、圧力下の基底状態はどのようなものであろうか？ 鍵はフェルミ面にあると思われる。強結合近似の永年方程式から導かれるエネルギー分散の式は、

$$E(k_a, k_c) = 2t_c \cos(k_c c) \pm 4t_p \cos(k_a a/2) \cos(k_c c/2) \quad (4.1.1)$$

となる。今、 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の常圧下では $|t_p| \gg |t_c|$ であるから直ちにバンド幅 $W = 8t_p$ となる。3/4 filled の場合、フェルミ面は楕円に近い形になりネスティングが悪くパイエルス不安定性はない。 $|t_c|$ が増大してくるとフェルミ面は k_c 方向に広がっていく。7.4 kbar や 10 kbar の圧力で $t_c \sim \frac{1}{3}t_p$ となったところでは、フェルミ面に平らな部分が生じている。(図 4.4) それ故、 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の圧力下ではやがてパイエルス不安定性を内在する可能性がある。圧力誘起パイエルス転移の有無を調べるため、さらに θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の散漫散乱測定を行うことにした。

4.1.4 低温・高圧下の構造変調

衛星反射 $(2\bar{1}\bar{1}) + q'_3 : q'_3 = (2/3 \ 0 \ 0.29)$ が室温 10.7 kbar で見いだされた。「 $\bar{1}$ 」マークは本論文では不整合波数ベクトルであることを表すとき使用することにする。 q'_3 衛星反射の強度は Bragg 反射の 1% にも達している。図 4.5 に $(2\bar{1}\bar{1}) + q'_3$ 衛星反射のピークプロファイルを示す。半値半幅から見積もられる格子変調の相関長はそれぞれおよそ 1100 Å (a 軸方向), 1400 Å (b 軸方向), 1480 Å (c 軸方向) である。このような長い相関長が得られることから波数ベクトル q'_3 の 3 次元的な変調構造が形成されていることがわかる。

この状態 (室温, 11 kbar) から冷却したところ僅かに q'_3 の波数がシフトする現象が観測された。 q'_3 衛星反射の c^* 軸方向成分 q'_c と q'_3 の強度について温度変化を図 4.6 に示した。

240 K 以下では波数ベクトルは整合波数である $q_3 = (2/3 \ 0 \ 1/3)$ になっている。また、強度についても室温から 240 K の間で著しい増大を見せている。また、低温で空間群 I_{mmm} から導かれる

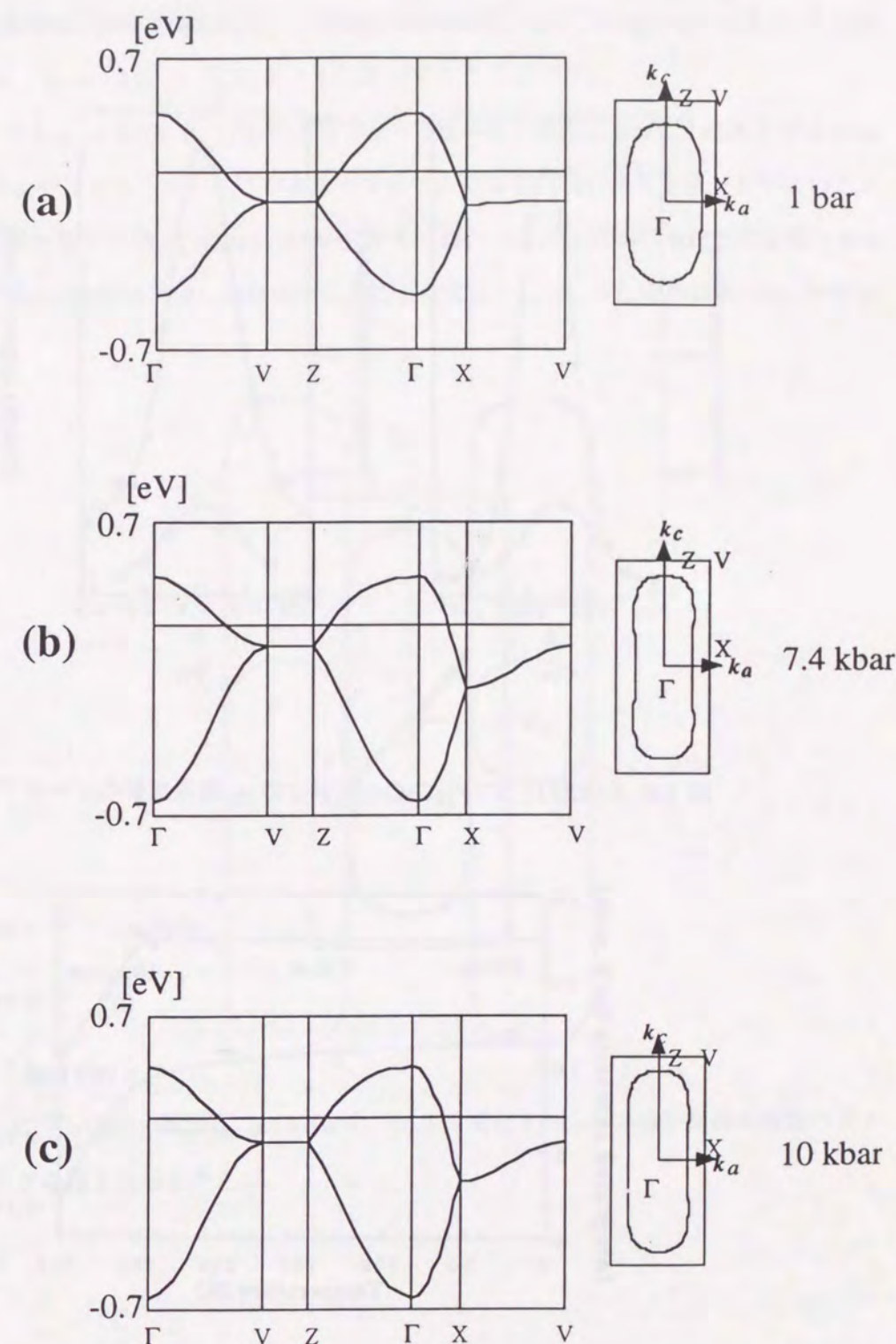


図 4.4: θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ のバンド構造とフェルミ面の圧力変化。(a) 常圧, (b) 7.4 kbar, (c) 10 kbar. ただし、常圧の原子座標は [45] に基づいて計算している。

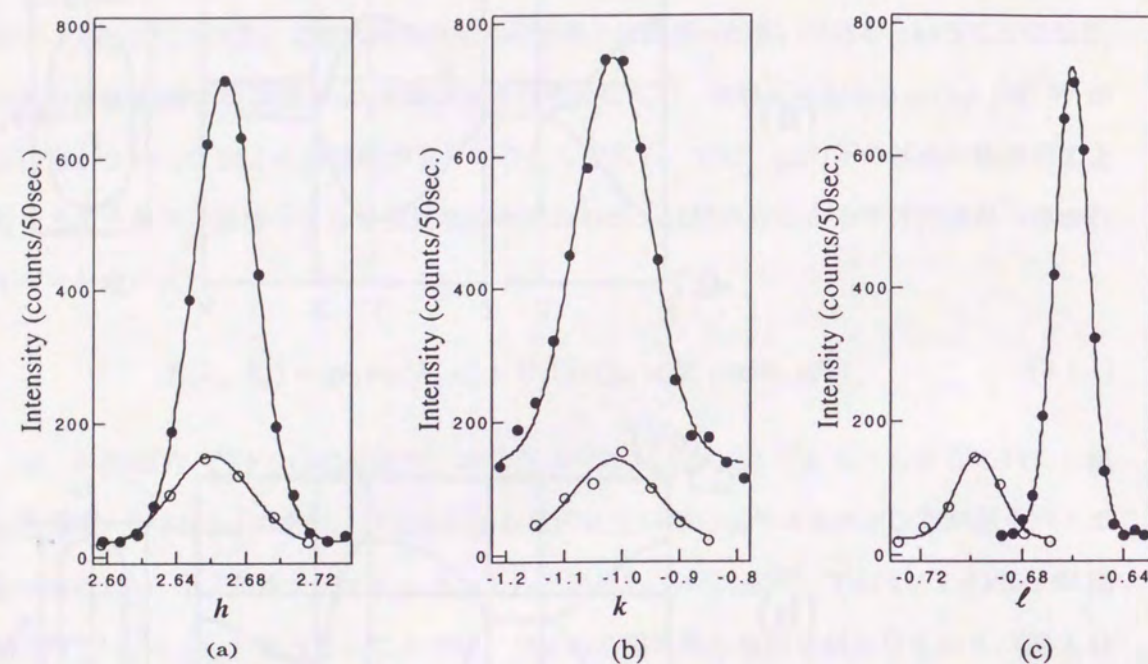


図 4.5: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ の q'_3 衛星反射のピークプロファイル

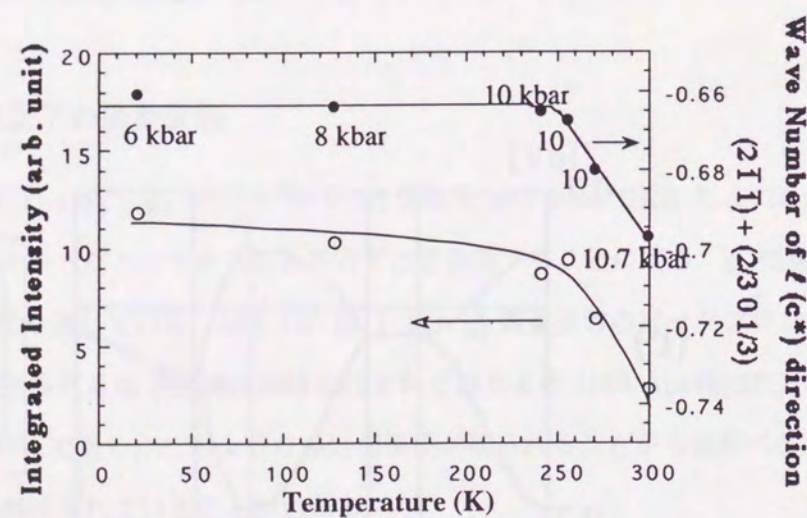


図 4.6: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ 圧力下 (室温では 11 kbar) の q'_3 衛星反射の c^* 軸方向成分 q'_c と q'_3 の強度の温度変化

反射強度に関する対称性 (パターンシンメトリー) が保たれているかどうかについても測定してみた. c^* に垂直な鏡映対称によって結ばれる 2 つの等価な衛星反射, $(2 \bar{1} \bar{1}) + q_3 : q_3 = (2/3 \ 0 \ 1/3)$ および $(2 \bar{1} 1) + q_3 : q_3 = (2/3 \ 0 \ \bar{1}/3)$ をともに観測することができた.

この波数ベクトル $q_3 = (2/3 \ 0 \ 1/3)$ によるフェルミ面の折り畳みによって, 高圧下 (7.4 kbar と 10 kbar) ではおよそフェルミ面の $2/3$ がネストすることになる. (図) ネスティングがよいことから, 今回観測された格子変調 q_3 は $2k_F$ CDW と考えて良い. 圧力を印加することで金属であったものが, 室温で $2k_F$ CDW の形成し絶縁体化したことになる. このような圧力誘起 $2k_F$ CDW は他に類例を見ない.

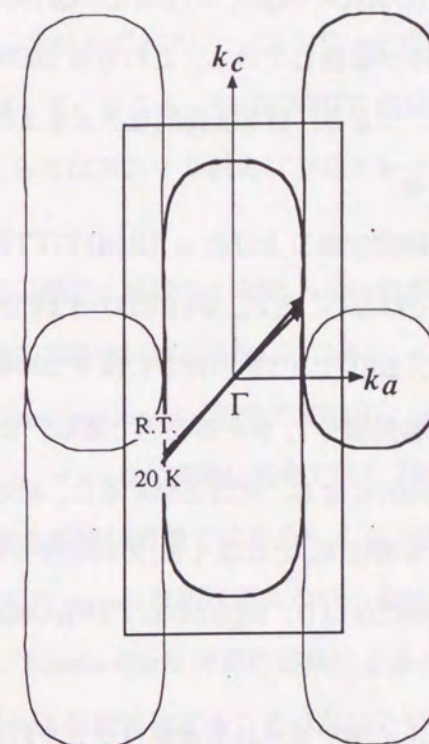


図 4.7: θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$, 10 kbar のフェルミ面と 11 kbar の格子変調の波数ベクトル q_3 . ネスティングの様子を示したもの.

4.2 考察

まず, 圧力下の電子状態について議論することにする. 上述のように圧力下では $2k_F$ CDW の形成が見いだされた. 多くの場合, CDW や SDW は擬 1 次元導体で観測され, 圧力を加えると弱くなる傾向を示す. これは圧力をかけるとたいていの場合, 主に BEDT-TTF カラム鎖間の移動

積分 t_{\perp} が増大し鎖内方向の移動積分 t_{\parallel} との間の異方性を減じる傾向があるためである。その一方で、一部の物質 (TTF-TCNQ[60], (DMeDCNQI)₂Cu[61], (DIDCNQI)₂Cu[62]) では $2k_F$ CDW が圧力によって安定化する現象が見られる。TTF-TCNQ では、圧力を印加することで TTF と TCNQ との間の電荷移動量が増え、そのため $2k_F$ の波数が $1/3 b^*$ にまで上がる。その結果、常圧から既に存在している $2k_F$ CDW が整合波数安定化をおこして転移温度が上昇するということが起こる。 $1/3 b^*$ という波数ベクトルになると元の格子と CDW との間で整合によるエネルギー利得が生じるためである [60]。ただし転移温度の上昇は 70 K 止まりであり、室温で圧力誘起の CDW は起こらない。また、(DMeDCNQI)₂ や (DIDCNQI)₂Cu では、基底状態で $2k_F$ CDW ($=1/3 b^*$) と Cu サイトの価数秩序が協調している。これらの DCNQI では CDW, 価数秩序, 格子の間で整合波数安定化がおきる。つまり、擬 1 次元的なフェルミ面が常圧で存在し、圧力誘起の $2k_F$ CDW 整合波数安定化が起きる。

しかしながら、本研究で取り上げた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂] はそもそも常圧でフェルミ面が 1 次元的なものではない。ただ、 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ の移動積分の配置には独特の事情がある。それは、BEDT-TTF の周りには 4 つの等価で大きな値の鎖間の移動積分 t_p と小さな値の 2 つの鎖内の移動積分 t_c があることである。言い換えると、たとえ t_c がなくても t_p だけでフェルミ面は 2 次元的になる。圧力を加えると、 t_c と $|t_p|$ の双方が増大する。(表 4.1 参照) t_c の増大とともにフェルミ面に k_a ではなく k_c 方向に平行な部分が現れてくる。結果として圧力でフェルミ面が角張った形にかわり、 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ では $2k_F$ CDW が出現するのである。

次に室温から 240 K の間で見られる波数ベクトルのシフトについて考える。TTF-TCNQI と同様、隣接する CDW の鎖間に Madelung Coulomb エネルギーが働くときには隣接する CDW 間の位相差を ϕ とすると、相互作用の大きさは $\cos \phi$ に比例するので $\phi=\pi$ のときがもっともエネルギーが低くなるはずである。 $0.29c^*$ から $1/3c^*$ (このとき $\phi=2/3 \pi$) と変化していくと、この間エネルギーは下がるはずである。しかし、Madelung Coulomb エネルギーだけでなく、格子との整合性、ネスティングの程度によるエネルギー利得などとの兼ね合いがあるので本当に $\phi=\pi$ となるまでシフトできるわけではない。結局最後は、総合的なバランスで整合波数ロッキングが効いた状態が選ばれて CDW が安定化されると解釈できる。

最後に常圧下での絶縁体状態について考えてみよう。120 K 以下で q_1 と q_2 二つの波数の超周期が見つかった。

まず、 $q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ であるが、これは圧力下で見つかった $2k_F$ CDW の波数 $q_3 = (2/3 \ 0 \ 1/3)$ に近い。しかしながら、 $q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ が CDW であって局在化の原因となっているとは以下の理由により非常に考えにくい。

1. 常圧下のフェルミ面では極端にネスティングが悪く condensation energy の利得が見込めない。
2. 金属-絶縁体クロスオーバー温度の 50 K 付近では q_1 に変化が認められない。
3. 通常の CDW では頻りに観測される前駆現象 (precursor) が観測されない。

今のところこの q_1 には金属-絶縁体との直接的な関連性は認められない。この物質には室温からアニオンに起因すると思われる $2a^* \pm c^*$ 方向のディフューズストリークが存在する。 $q_1 = (2/3 \ k \ 1/3)$ はこのストリークの中から立ち上がってくることで、BEDT-TTF が担う電子物性に大きな影響を与えないことなどから考えて、おそらくはアニオン鎖のフラストレーションに起因したものと推測される。

次に、 $q_2 = c^*/2$ について考える。最初に思いつくのが、unitcell が c 方向に 2 倍になったときに BEDT-TTF 分子のダイマーが生じたのではないかとすることである。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X でみたように、2 量体化することで dimerization gap が開き実効的な half filled になって Mott 絶縁体化するという考えである。しかし、 $q_2 = c^*/2$ の変調は極めて弱く (高々 Bragg 反射の 10^{-4} 程度)、相関長も 200 Å に満たない。このような弱い変調ではおそらく κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X 系の 0.27 eV などというはっきりとした gap の形成は望めない。実効的な half filled が達成できないとなると系は 3/4 filled である。Monte Carlo 計算の結果によると 2 次元 3/4 filled 系では少なくとも $W/U < 0.4$ でなければ Mott 絶縁体化することはないという [63]。ここでバンド幅は 0.86 eV, BEDT-TTF の U は 1 eV 程度であるから到底この条件はクリアできない。従ってこの系の絶縁相は Mott 絶縁体とは考えにくい。

残された可能性のひとつとして、電荷秩序相が考えられる。3/4 filled の場合、BEDT-TTF 分子 1 個あたり平均 0.5 価であるから、例えば 1 価と 0 価のサイトで市松模様を作るようなウィグナー的な電荷の再配列や、あるいはカラム一つおきに +1 価のカラム 0 価のカラムというように交互に繰り返すパターンなど容易に charge order のパターンを組み立てることができる。事実、電荷秩序相が on site Coulomb エネルギー U とともに nearest site Coulomb エネルギー V が有効なとき起こることが予測され [64]、実際に (DIDCNQI)₂Ag と (TMTTF)₂X 等でスタック軸に沿った 2 倍周期の電荷の変調 (+0+0+0 or 0-0-0-) が観測されている。スタック軸にそった電荷の変

調が起こりやすいのは、あるいはこの方向には分子間距離が近くなりやすく結果として V の効果が現れやすいのかも知れない。 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ では q_2 はスタック軸に平行であり、3 次元的に秩序化する温度と電気抵抗が急激に上昇する温度とが近く、またその近辺の低温で g 値の主軸の向きが回転して見えるなど電荷秩序相を思わせる状況をいくつか挙げる事ができる。

第5章 結論

本研究では、3/4 filled ハンドをもち on site Coulomb エネルギー U や nearest site Coulomb エネルギー V の効果が大きいと考えられる擬 2 次元電子系である 2 種類の BEDT-TTF 系有機電荷移動錯体の金属-絶縁体転移に関して X 線回折の手法を用い、結晶構造の面から実験・検討を行った。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X では、BEDT-TTF 分子の 2 量体化のためバンドが実効的に half filled と見なせる。実効的な on site Coulomb エネルギー U_{eff} もまた BEDT-TTF 分子の 2 量体化の程度に左右され、系が絶縁体となるか否かは U_{eff} とバンド幅 W との比で決定されるとするダイマーモデルについて、低温での結晶構造をもとに検証した。その結果、現実の物質でもダイマーモデルに従えば、絶縁体から金属までを低温構造から見積もられる U_{eff}/W で整理することが可能であること、Cl 塩と Br 塩の差異はハロゲン原子の大きさによって 2 量体化の程度が異なり U_{eff} に差がでるためと考えられること、および、d8-Br 塩の急冷状態が絶縁体となるのは U_{eff} の差ではなく、むしろダイマー間の t (つまりはバンド幅) が小さいためであること、などが明らかになった。ただし、h8-Br 塩では d8-Br 塩の急冷状態と良く似た、絶縁体に対応するバンドパラメータが得られたが、これは構造データが急冷時のものである可能性がある。また、Br 塩でみられる変調構造はアニオンの変位によるものである可能性が高く、h8 体、d8 体、d8 体の急冷相の間での差異は小さいことを示した。変調構造は BEDT-TTF の電子状態にはさほど大きな影響を及ぼしていない。

第 2 の物質系である θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ は、BEDT-TTF 分子の 2 量体化がなく、したがって Gap のない単一のバンドを有し、フェルミ面も常圧では楕円型に近い単純な形状をしている系である。この系では BEDT-TTF 絶縁状態を Mott 相として、分子の 2 面角 θ (あるいは U/W) の関数として整理される相図が、いわゆる化学圧効果をもとに提唱されていた。しかし、 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ では絶縁相になっても、明瞭なダイマーも形成されず、3/4 filled のままである。この場合、Mott 相ではあり得ず、むしろ低温で成長する 2 倍周期の変調構造から考えて、電荷秩序相であると解釈が可能である。物理的な圧力を加えると、格子定数の異

方性, BEDT-TTF 分子間 2 面角 θ の変化率, 移動積分の異方性の変化, バンド幅 W などの点で化学圧と効果が異なることを示した. 10.7 kbar の物理的圧力を加えると他に例のない圧力誘起の $2k_F$ CDW が見いだされた. これはバンド幅の増大と 2 次元的なフェルミ面の形状の変化に起因するものとして理解される.

第 6 章 謝辞

本研究の遂行にあたり指導, 助言, 協力をして下さった指導教官大嶋孝吉 教授, 野上由夫 助教授に感謝の意を表したい. サンプルの提供に関して, 京都大学 斎藤 軍治 教授, 石黒 武彦 教授, 名古屋大学 伊東 裕 助教授, 超伝導工学研究所 森 初果 博士に, X 線回折装置の使用に関して岡山大学共同利用施設に, バンド計算プログラムの提供に関して東工大 森 健彦 助教授に, また, その他の協力に関して神戸高志 博士, 小林元成, 長尾暢顕, 峠田基樹, 伊達孝洋, 大森由起子, 藤村尚喜 及び 量子物質研究室の各氏に感謝する.

関連図書

- [1] R.G. Kepler, P.E. Bierstedt, R.E. Merrifield: Phys. Rev. Lett. 5, 503(1960).
- [2] T. Ishiguro, K. Ymaji, G. Saito: "Organic Superconductors -Second Edition-", Springer-Verlag Berlin Heidelberg ISBN3-540-63025-2 (1998).
- [3] T. Takahashi, T. Tokiwa, K. Kanoda, H. Urayama, H. Yamachi, and G. Saito: Physica C, 153-155, 487(1988).
- [4] N. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir, and P. Batail: Phys. Rev. Lett., 75, 4122(1995).
- [5] S. M. Desoto, C. P. Slichter, A. M. Kini, H. H. Wang, U. Geiser, and J. M. Williams: Phys. Rev. B52, 10364(1995).
- [6] K. Kanoda, K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa: Phys. Rev. B54, 76(1996).
- [7] 鹿野田一司: 固体物理 Vol. 30, No. 3, 240(1995).
- [8] H. Kino, H. Fukuyama: JPSJ, Vol.65, No. 7, 2158(1996).
- [9] Japanese Ministry of Education, Science and Culture: "Research Report on Novel Electronic States in Molecular Conductors 1996", Scientific Research on Priority Areas No. 253.
- [10] Japanese Ministry of Education, Science and Culture: "Research Report on Novel Electronic States in Molecular Conductors 1997", Scientific Research on Priority Areas No. 253.
- [11] 森健彦: 固体物理, Vol. 26, No. 3, 149(1991).
- [12] H. Mayaffre, P. Wzietek, C. Lenoir, D. Jérôme, and P. Batail: Europhys. Lett., 28, 250(1994).
- [13] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 627(1985).
- [14] バンド計算のプログラムは [39] と同じものを使用している.
- [15] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, and J. Tanaka: Chem. Lett. 55, 1988(1988).
- [16] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, Y. Maruyama, and H. Inokuchi: Chem. Lett., 463(1988).
- [17] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, G. Saito: JPSJ, Vol. 7, 399(1996).
- [18] T. Ishiguro, H. Ito: Rev. High Pressure Sci. Technol., Vol. 65, No. 9, 2987(1998).
- [19] 伊東裕, 石黒武彦, 斎藤軍治: 日本物理学会講演概要集 1996 年秋の分科会-第2分冊, 439.
- [20] M. Watanabe, M. Nishikawa, Y. Nogami, K. Oshima, G. Saito: J. Kor. Phys. Soc., Vol. 31, No. 1, 95(1997).
- [21] Y. V. Shshko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov, N. D. Kushch, E. B. Yabusukii, M. A. Tanater, V. S. Yefanov: Physica C, 185-189, 2681(1991).
- [22] K. Murata, Y. Honda, H. Anzai, M. Tokumoto, K. Takahashi, N. Kinoshita, and T. Ishiguro: Synth. Met., 27, A263(1989).
- [23] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, and Kanoda: Phys. Rev. B52, No. 21, 15522(1995).
- [24] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda: Phys. Rev. Lett., Vol. 75, No. 6, 1174(1995).
- [25] A. Kawamoto, K. Miyagawa, and K. Kanoda: Phys. Rev. B55, No. 21, 14140(1997).
- [26] M. Kund, H. Müller, W. Biberacher, K. Andres, and G. Saito: Physica B., 191, 274(1993).
- [27] M. Kund, K. Andres, H. Müller, G. Saito: Physica B., 203, 129(1994).
- [28] Y. Watanabe, H. Sato, T. Sasaki, and N. Toyota: J.P.S.J., Vol. 60, No. 11, 3608(1991).

- [29] Y. Watanabe, H. Shimazu, T. Sasaki, and N. Toyota: Synth. Met., Vol. 86, 1917(1997).
- [30] Y. Lin, J. E. Eldridge, H. H. Wang, A. M. Kini, M. E. Kelly, J. M. Williams, and J. Schlueter: Phys. Rev. B58, No. 2, R599(1998).
- [31] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and J. M. Williams: Phys. Rev. B58, No. 6, R2944(1998).
- [32] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, and J. M. Williams: Phys. Rev. B57, No. 22, R14056(1998).
- [33] 十倉好紀: 固体物理 Vol. 28, No. 9, 557(1993).
- [34] U.Geiser, A.J.Shults, H.H.Wang, D.M.Watkins, D.L.Stupka, J.M.Williams, J.E.Schirber, D.L.Overmyer, D.Jung, J.J.Novoa and M.-H.Whangbo: Physica C, 174, 475(1991).
- [35] H.Kino and H.Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 65, 2158(1996).
- [36] H.Kino and H.Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 64, 4523(1995).
- [37] 石黒武彦 責任編集: 物理学論文選集 I 有機物超伝導体の物性, (日本物理学会, 1992) 7.
- [38] T. Mori: to be published in Bull. Chem. Soc. Jpn.
- [39] K.Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi and G. Saito: Phys. Rev. B38, 938(1988).
- [40] K. Kanoda: Physica C, 282-287, 299(1997).
- [41] Y.Nogami, J.P.Pouget, H.Ito, T.Ishiguro and G.Saito: Solid State Commun., vol. 89, No. 2 113(1994).
- [42] U.Geiser, A.M.Kini, H.H.Wang, M.A.Beno and J.M.Williams: Acta. Cryst. C47(1991)190
- [43] U.Geiser, A.J.Shults, H.H.Wang, D.M.Watkins, D.L.Stupka, J.M.Williams, J.E.Schirber, D.L.Overmyer, D.Jung, J.J.Novoa and M.-H.Whangbo: Physica C 174(1991)475.
- [44] C. H. Mieke, N. Harrison, D. G. Rickel, A. H. Lacerda, R. M. Vestal, and L. K. Montgomery: Phys. Rev., B56, No. 8, R4309(1997).

- [45] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, A. Kobayashi, and H. Kobayashi: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 797(1998).
- [46] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori: Phys. Rev. B57, No. 19, 12023(1998).
- [47] 森健彦, 森初果, 田中昭二: 日本物理学会講演概要集 第 52 卷 2 号-第 2 分冊, 291(1997 年秋).
- [48] S. Mazumdar, S. N. Dixit and A. N. Bloch: Phys. Rev. B30, 4842(1984).
- [49] Y. Nogami, J. -P. Pouget, M. Watanabe, K. Oshima, H. Mori, S. Tanaka and T. Mori: to be published in Synthetic Metals (ICSM98).
- [50] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, and Y. Maruyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1136(1995).
- [51] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori: Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 284, 15(1996).
- [52] 岡野哲朗, 森初果, 田中昭二, 田村雅史, 西尾豊, 梶田晃治, 森健彦: 日本物理学会講演概要集 第 52 卷 2 号-第 2 分冊, 310(1997 年秋).
- [53] T. Nakamura, R. Kinamai, W. Minagawa, T. Takahashi, H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori: Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 285, 57(1996).
- [54] 中村敏和, 皆川和歌, 高橋利宏, 森初果, 田中昭二, 森健彦: 日本物理学会講演概要集 第 2 分冊 (1996 年).
- [55] 皆川和歌, 中村敏和, 高橋利宏: 日本物理学会講演概要集 第 2 分冊.
- [56] 中村敏和, 高橋利宏: 日本物理学会講演概要集 第 2 分冊.
- [57] 中村敏和: private communication.
- [58] J. E. Hirsch, and D. J. Scalapino: Phys. Rev. B., 277169(1983).
- [59] 妹尾仁嗣, 福山秀敏: 日本物理学会講演概要集 第 52 卷 2 号-第 2 分冊, 314(1997 年秋).
- [60] S. Megtert, R. Comes, C. Vettier, R. Pynn, and A. F. Garito: Solid State Commun., 47, 875(1981).
- [61] Y.Nogami, S. Hayashi, T. Date, K. Oshima, K. Hiraki, and K. Kanoda: Rev. High P. Sci. Technol., 7, 404(1998).

- [62] Y. Nogami, Y. Yamamoto, S. Hayashi, K. Oshima, K. Hiraki, and K. Kanoda: to be published in Synthetic Metals.
- [63] J. E. Hirsch: Phys. Rev. B31, 4403(1985).
- [64] H. Seo, and H. Fukuyama: J. P. S. J., 66, 1249(1997).
- [65] W.R.Busing, K.O.Martin and H.A.Levy: ORFLS, Report ORNL-TM-305(1962), Oak Ridge National Laboratory.
- [66] F. Hai-Fu: R-SAPI88, (1988) Rigaku Corporation, Tokyo, Japan.
- [67] M.C.Burla, M.Camalli, G.Cascarano, C.Giacovazzo, G.Polidori, R.Spagna and D.Viterbo: J. Appl. Cryst. 22(1989)389.
- [68] V.Parthasarathi, P.T.Beurskens, and H.J.B.Slot: Acta. Cryst. A39(1983)860.
- [69] M. A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo and G. Saito: to be published.

.1 R-factor, Rw-factor, Goodness of Fit の定義

結晶構造解析の過程で行われる最小 2 乗法による構造精密化で、最小にする関数は、

$$\sum_{i=1}^n w_i (|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i)^2 \quad (.1.1)$$

ここで、 n は反射の数、 $|F_{obs}|$ は測定によって得られたものを規格化した構造因子、 F_{calc} は構造因子の計算値、 w_i は重みで、

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(|F_{obs}|_i)} \quad (.1.2)$$

である。R-factor, Rw-factor は次式で表される。

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i)}{\sum_{i=1}^n |F_{obs}|_i} \quad (.1.3)$$

$$Rw = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i (|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i)^2}{\sum_{i=1}^n w_i |F_{obs}|_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (.1.4)$$

Goodness of fit : S は次式で定義される。

$$S = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i (|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i)^2}{n - m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (.1.5)$$

ここで、 m はパラメータの数である。

.2 温度因子の定義

温度因子は原子の平行位置からのずれを表すもので、ずれの二乗平均 \bar{u}^2 と温度因子 B とは、

$$\bar{u}^2 = \frac{B}{8\pi^2} \quad (.2.1)$$

という関係にある。異方性を考慮した非等方性温度因子は、

$$U_{11} = \frac{B_{11}}{2\pi^2 a^{*2}} \quad (.2.2)$$

$$U_{12} = \frac{B_{12}}{2\pi^2 a^* b^*} \quad (.2.3)$$

等となり、等方的性温度因子は

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \left(\sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j \right) \quad (.2.4)$$

となる。ここで新たに、

$$T_j = \exp \left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (\text{等方性}) \quad (.2.5)$$

あるいは、

$$T_j = \exp \left\{ -(h^2 B_{11j} + k^2 B_{22j} + l^2 B_{33j} + 2hk B_{12j} + 2kl B_{23j} + 2lh B_{31j}) \right\} \quad (\text{非等方性}) \quad (.2.6)$$

とおくと、温度因子と結晶構造因子との間の関係は、

$$F(h k l) = \sum_{n=1}^N f_n T_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \quad (.2.7)$$

で表される。

.3 原子座標

空間群 Pnma

	d8-Cl (127 K)	d8-Cl (15 K)	h8-Cl (15 K)	d8-Br (127 K)	d8-Br (20 K)
a [Å]	12.91	12.87	12.87	12.89	12.89
b [Å]	29.62	29.42	29.43	29.65	29.51
c [Å]	8.41	8.38	8.38	8.49	8.47
V [Å ³]	3214.4	3170.2	3173.5	3244.5	3220.0
No. of Obs.	2325	1551	2208	2608	2969
R	0.031	0.041	0.035	0.041	0.047
Rw	0.035	0.060	0.050	0.046	0.056
GOF	0.82	2.67	3.11	1.35	2.09

表 .1: 結晶データ, データコレクション, 解析結果概略. ただし, 測定毎にサンプルは異なる.

	d8-Br (20 K)-Quench	d8-Br (297 K)
a [Å]	12.89	12.95
b [Å]	29.53	29.99
c [Å]	8.47	8.54
V [Å ³]	3321.5	3315.3
No. of Obs.	3027	2629
R	0.043	0.057
Rw	0.051	0.059
GOF	2.04	4.79

表 .2: 結晶データ, データコレクション, 解析結果概略. その 2. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 急冷相と 297 K

atom	x	y	z	B(eq)
Cu	0.37122(6)	0.2500	0.56688(9)	1.40(1)
Cl	0.3581(1)	0.2500	0.8291(2)	1.76(3)
S(1)	-0.02891(8)	0.52191(3)	0.2682(1)	1.19(2)
S(2)	0.09739(7)	0.56582(3)	0.0210(1)	1.21(2)
S(3)	0.11492(8)	0.43639(3)	0.2670(1)	1.24(2)
S(4)	0.24669(7)	0.47472(3)	0.0152(1)	1.21(2)
S(5)	-0.15517(8)	0.60129(4)	0.3421(1)	1.62(2)
S(6)	-0.00478(9)	0.65432(3)	0.0436(1)	1.82(2)
S(7)	0.23464(8)	0.35238(3)	0.3054(1)	1.45(2)
S(8)	0.39007(8)	0.39794(4)	-0.0015(1)	1.67(2)
N(0)	0.0555(4)	0.2500	0.3601(6)	1.9(1)
N(1)	0.2345(4)	0.2500	0.4600(6)	1.7(1)
N(2)	0.4809(4)	0.2500	0.4078(6)	1.4(1)
C(1)	0.0779(3)	0.5188(1)	0.1405(5)	0.95(7)
C(2)	0.1398(3)	0.4814(1)	0.1395(4)	1.02(8)
C(3)	-0.0565(3)	0.5785(1)	0.2254(5)	1.13(8)
C(4)	0.0010(3)	0.5985(1)	0.1128(5)	1.07(8)
C(5)	0.2207(3)	0.4041(1)	0.2062(5)	1.06(8)
C(6)	0.2815(3)	0.4213(1)	0.0904(5)	1.13(8)
C(7)	-0.1798(3)	0.6536(1)	0.2423(6)	2.09(9)
C(8)	-0.0840(3)	0.6800(1)	0.1987(5)	2.00(9)
C(9)	0.3172(3)	0.3226(1)	0.1660(5)	1.59(8)
C(10)	0.4142(3)	0.3486(1)	0.1199(5)	1.82(9)
C(11)	0.1521(5)	0.2500	0.4031(7)	1.4(1)
C(12)	0.5242(4)	0.2500	0.2871(7)	1.2(1)

表 .3: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl at 127 K

	d8-Br (20 K)-Quench	d8-Br (297 K)
a [Å]	12.89	12.95
b [Å]	29.53	29.99
c [Å]	8.47	8.54
V [Å ³]	3321.5	3315.3
No. of Obs.	3027	2629
R	0.043	0.057
R _w	0.051	0.059
GOF	2.04	4.79

表 .2: 結晶データ, データコレクション, 解析結果概略. その 2. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 急冷相と 297 K

atom	x	y	z	B(eq)
Cu	0.37121(6)	0.25000	0.56688(9)	1.47(1)
Cl	0.3581(1)	0.25000	0.8290(2)	1.82(3)
S(1)	-0.02886(8)	0.52189(3)	0.2682(1)	1.26(2)
S(2)	0.09744(7)	0.56582(3)	0.0209(1)	1.28(2)
S(3)	0.11494(8)	0.43637(3)	0.2670(1)	1.30(2)
S(4)	0.24669(7)	0.47474(3)	0.0152(1)	1.27(2)
S(5)	-0.15513(8)	0.60129(4)	0.3421(1)	1.69(2)
S(6)	-0.00477(9)	0.65434(3)	0.0436(1)	1.88(2)
S(7)	0.23467(8)	0.35236(3)	0.3053(1)	1.52(2)
S(8)	0.39004(8)	0.39795(4)	-0.0015(1)	1.73(2)
N(0)	0.0556(4)	0.25000	0.3598(6)	1.9(1)
N(1)	0.2344(4)	0.25000	0.4598(6)	1.7(1)
N(2)	-0.0191(4)	0.25000	0.0923(6)	1.5(1)
C(1)	0.0778(3)	0.5188(1)	0.1404(4)	1.02(7)
C(2)	0.1398(3)	0.4815(1)	0.1396(4)	1.07(8)
C(3)	-0.0566(3)	0.5785(1)	0.2254(5)	1.21(8)
C(4)	0.0010(3)	0.5984(1)	0.1127(5)	1.14(8)
C(5)	0.2208(3)	0.4041(1)	0.2061(5)	1.13(8)
C(6)	0.2815(3)	0.4214(1)	0.0904(5)	1.20(8)
C(7)	-0.1802(3)	0.6537(1)	0.2422(6)	2.17(9)
C(8)	-0.0840(3)	0.6800(1)	0.1991(5)	2.08(9)
C(9)	0.3177(3)	0.3225(1)	0.1659(5)	1.68(8)
C(10)	0.4144(3)	0.3486(1)	0.1199(5)	1.92(9)
C(11)	0.1519(5)	0.25000	0.4030(7)	1.4(1)
C(12)	0.0242(4)	0.25000	0.2123(7)	1.2(1)

表 .3: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl at 127 K

atom	x	y	z	B(eq)
Cu	0.37528(7)	0.25000	0.5680(1)	0.53(2)
Cl	0.3617(1)	0.25000	0.8312(2)	0.67(4)
S(1)	-0.02979(9)	0.52136(6)	0.2678(1)	0.45(3)
S(2)	0.09604(9)	0.56608(6)	0.0200(1)	0.43(3)
S(3)	0.11500(9)	0.43597(6)	0.2659(1)	0.44(3)
S(4)	0.24735(9)	0.47493(6)	0.0143(1)	0.47(3)
S(5)	-0.15682(9)	0.60086(6)	0.3443(1)	0.53(3)
S(6)	-0.00790(10)	0.65470(6)	0.0431(1)	0.60(3)
S(7)	0.23730(9)	0.35221(6)	0.3070(1)	0.50(3)
S(8)	0.39286(9)	0.39845(6)	-0.0007(1)	0.56(3)
N(0)	0.0584(5)	0.25000	0.3612(7)	1.0(2)
N(1)	0.2378(5)	0.25000	0.4621(7)	1.0(2)
N(2)	-0.0143(5)	0.25000	0.0908(8)	0.9(2)
C(1)	0.0774(4)	0.5186(2)	0.1400(5)	0.5(1)
C(2)	0.1395(4)	0.4813(2)	0.1388(5)	0.5(1)
C(3)	-0.0581(4)	0.5776(2)	0.2272(6)	0.4(1)
C(4)	-0.0011(4)	0.5992(2)	0.1123(6)	0.4(1)
C(5)	0.2227(4)	0.4037(2)	0.2087(6)	0.4(1)
C(6)	0.2830(4)	0.4221(2)	0.0908(6)	0.5(1)
C(7)	-0.1838(4)	0.6534(2)	0.2410(6)	0.6(1)
C(8)	-0.0872(4)	0.6808(2)	0.1996(6)	0.6(1)
C(9)	0.3186(4)	0.3718(2)	0.1667(6)	0.5(1)
C(10)	0.4165(4)	0.3482(2)	0.1196(6)	0.7(1)
C(11)	0.1552(5)	0.25000	0.4067(9)	0.7(2)
C(12)	0.0274(5)	0.25000	0.2138(9)	0.8(2)

表 .5: 原子座標. h8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl at 15 K

atom	x	y	z	B(eq)
Br(1)	0.1441(1)	0.750	0.3302(2)	4.35(4)
Cu(1)	0.1351(1)	0.750	0.0590(2)	3.53(4)
S(1)	-0.0265(2)	0.52279(7)	0.2675(3)	2.95(5)
S(2)	0.0999(2)	0.56487(7)	0.0233(2)	2.89(5)
S(3)	0.1159(2)	0.43773(7)	0.2685(3)	2.95(5)
S(4)	0.2450(2)	0.47445(7)	0.0176(2)	2.90(5)
S(5)	-0.1512(2)	0.60167(8)	0.3362(3)	4.08(6)
S(6)	0.0005(2)	0.65266(8)	0.0450(3)	4.29(6)
S(7)	0.2323(2)	0.35437(8)	0.3033(3)	3.61(5)
S(8)	0.3846(2)	0.39781(9)	-0.0012(3)	4.45(6)
N(1)	0.0215(8)	0.750	-0.094(1)	3.2(3)
N(2)	0.2700(9)	0.750	-0.046(1)	4.1(3)
N(3)	-0.0533(9)	0.750	-0.352(1)	5.3(4)
C(1)	0.0794(6)	0.5188(3)	0.1425(9)	2.6(2)
C(2)	0.1407(6)	0.4821(3)	0.1414(9)	2.5(2)
C(3)	-0.0531(6)	0.5784(3)	0.2237(9)	2.6(2)
C(4)	0.0048(7)	0.5981(3)	0.1133(9)	2.6(2)
C(5)	0.2192(6)	0.4052(3)	0.2061(9)	2.6(2)
C(6)	0.2779(6)	0.4219(3)	0.0895(10)	2.8(2)
C(7)	-0.170(1)	0.6553(4)	0.251(1)	7.6(4)
C(8)	-0.0887(9)	0.6778(3)	0.193(2)	7.1(4)
C(9)	0.3164(8)	0.3250(3)	0.1727(10)	3.8(2)
C(10)	0.4109(8)	0.3515(3)	0.124(1)	4.3(3)
C(11)	0.348(1)	0.750	-0.103(1)	3.5(3)
C(12)	-0.0202(10)	0.750	-0.208(1)	2.9(3)

表 .6: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 297 K

atom	x	y	z	B(eq)
Br(1)	0.1441(1)	0.750	0.3302(2)	4.35(4)
Cu(1)	0.1351(1)	0.750	0.0590(2)	3.53(4)
S(1)	-0.0265(2)	0.52279(7)	0.2675(3)	2.95(5)
S(2)	0.0999(2)	0.56487(7)	0.0233(2)	2.89(5)
S(3)	0.1159(2)	0.43773(7)	0.2685(3)	2.95(5)
S(4)	0.2450(2)	0.47445(7)	0.0176(2)	2.90(5)
S(5)	-0.1512(2)	0.60167(8)	0.3362(3)	4.08(6)
S(6)	0.0005(2)	0.65266(8)	0.0450(3)	4.29(6)
S(7)	0.2323(2)	0.35437(8)	0.3033(3)	3.61(5)
S(8)	0.3846(2)	0.39781(9)	-0.0012(3)	4.45(6)
N(1)	0.0215(8)	0.750	-0.094(1)	3.2(3)
N(2)	0.2700(9)	0.750	-0.046(1)	4.1(3)
N(3)	-0.0533(9)	0.750	-0.352(1)	5.3(4)
C(1)	0.0794(6)	0.5188(3)	0.1425(9)	2.6(2)
C(2)	0.1407(6)	0.4821(3)	0.1414(9)	2.5(2)
C(3)	-0.0531(6)	0.5784(3)	0.2237(9)	2.6(2)
C(4)	0.0048(7)	0.5981(3)	0.1133(9)	2.6(2)
C(5)	0.2192(6)	0.4052(3)	0.2061(9)	2.6(2)
C(6)	0.2779(6)	0.4219(3)	0.0895(10)	2.8(2)
C(7)	-0.170(1)	0.6553(4)	0.251(1)	7.6(4)
C(8)	-0.0887(9)	0.6778(3)	0.193(2)	7.1(4)
C(9)	0.3164(8)	0.3250(3)	0.1727(10)	3.8(2)
C(10)	0.4109(8)	0.3515(3)	0.124(1)	4.3(3)
C(11)	0.348(1)	0.750	-0.103(1)	3.5(3)
C(12)	-0.0202(10)	0.750	-0.208(1)	2.9(3)

表 .6: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 297 K

atom	x	y	z	B(eq)
Br	0.36112(7)	0.25000	0.83540(9)	1.79(2)
Cu	0.37452(8)	0.25000	0.5612(1)	1.47(2)
S(1)	-0.0283(1)	0.52167(4)	0.2671(2)	1.27(3)
S(2)	0.0965(1)	0.56568(4)	0.0211(2)	1.29(3)
S(3)	0.1168(1)	0.43697(4)	0.2673(2)	1.30(2)
S(4)	0.24721(10)	0.47487(5)	0.0159(2)	1.29(3)
S(5)	-0.1559(1)	0.60028(5)	0.3402(2)	1.79(3)
S(6)	-0.0077(1)	0.65360(5)	0.0431(2)	1.95(3)
S(7)	0.2378(1)	0.35362(5)	0.3074(2)	1.53(3)
S(8)	0.3918(1)	0.39872(5)	0.0012(2)	1.90(3)
N(0)	0.0615(5)	0.25000	0.3579(8)	2.4(2)
N(1)	0.2383(5)	0.25000	0.4568(8)	1.8(1)
N(2)	-0.0124(5)	0.25000	0.0907(8)	1.5(1)
C(1)	0.0782(4)	0.5187(2)	0.1408(6)	1.14(10)
C(2)	0.1406(4)	0.4817(2)	0.1393(6)	1.19(10)
C(3)	-0.0574(4)	0.5778(2)	0.2239(6)	1.11(10)
C(4)	-0.0001(4)	0.5986(2)	0.1120(6)	1.3(1)
C(5)	0.2225(4)	0.4052(2)	0.2076(6)	1.2(1)
C(6)	0.2834(4)	0.4216(2)	0.0919(6)	1.2(1)
C(7)	-0.1828(5)	0.6526(2)	0.2433(8)	2.7(1)
C(8)	-0.0887(5)	0.6788(2)	0.1982(8)	2.7(1)
C(9)	0.3201(5)	0.3237(2)	0.1711(7)	1.7(1)
C(10)	0.4167(5)	0.3500(2)	0.1234(7)	1.9(1)
C(11)	0.1565(6)	0.25000	0.4025(9)	1.3(2)
C(12)	0.0291(6)	0.25000	0.2093(10)	1.6(2)

表 .7: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 127 K

atom	x	y	z	B(eq)
Br	0.36360(6)	0.25000	0.83797(8)	0.50(2)
Cu	0.37920(7)	0.25000	0.5624(1)	0.46(2)
S(1)	-0.0290(1)	0.52102(5)	0.2674(1)	0.40(2)
S(2)	0.0953(1)	0.56609(5)	0.0206(1)	0.43(2)
S(3)	0.1175(1)	0.43648(5)	0.2671(1)	0.41(2)
S(4)	0.2482(1)	0.47524(5)	0.0155(1)	0.43(2)
S(5)	-0.1583(1)	0.59969(5)	0.3423(1)	0.56(3)
S(6)	-0.0117(1)	0.65408(5)	0.0426(1)	0.60(3)
S(7)	0.2410(1)	0.35332(5)	0.3100(1)	0.48(2)
S(8)	0.3954(1)	0.39929(5)	0.0029(1)	0.60(3)
N(0)	0.0632(5)	0.25000	0.3595(8)	0.7(1)
N(1)	0.2417(5)	0.25000	0.4604(8)	0.7(1)
N(2)	-0.0090(5)	0.25000	0.0916(8)	0.7(1)
C(1)	0.0777(4)	0.5187(2)	0.1404(6)	0.42(10)
C(2)	0.1410(4)	0.4816(2)	0.1393(6)	0.44(10)
C(3)	-0.0580(4)	0.5778(2)	0.2251(6)	0.5(1)
C(4)	-0.0022(4)	0.5984(2)	0.1116(6)	0.5(1)
C(5)	0.2255(4)	0.4045(2)	0.2090(6)	0.44(10)
C(6)	0.2857(4)	0.4223(2)	0.0927(6)	0.5(1)
C(7)	-0.1878(5)	0.6521(2)	0.2413(7)	0.8(1)
C(8)	-0.0905(5)	0.6795(2)	0.1989(6)	0.9(1)
C(9)	0.3231(4)	0.3234(2)	0.1702(6)	0.6(1)
C(10)	0.4198(4)	0.3493(2)	0.1237(6)	0.7(1)
C(11)	0.1599(7)	0.25000	0.4040(9)	0.6(2)
C(12)	0.0327(6)	0.25000	0.2126(9)	0.5(1)

表 .8: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 20 K 徐冷相

atom	x	y	z	B(eq)
Br	0.36339(5)	0.25000	0.83776(7)	0.47(1)
Cu	0.37880(6)	0.25000	0.56229(9)	0.41(1)
S(1)	-0.02907(8)	0.52114(3)	0.2671(1)	0.40(2)
S(2)	0.09544(8)	0.56600(4)	0.0203(1)	0.41(2)
S(3)	0.11707(8)	0.43649(3)	0.2667(1)	0.39(2)
S(4)	0.24791(8)	0.47507(4)	0.0150(1)	0.40(2)
S(5)	-0.15777(8)	0.59993(4)	0.3422(1)	0.55(2)
S(6)	-0.01103(9)	0.65405(4)	0.0424(1)	0.60(2)
S(7)	0.24054(8)	0.35334(4)	0.3095(1)	0.44(2)
S(8)	0.39476(8)	0.39920(4)	0.0025(1)	0.64(2)
N(0)	0.0627(4)	0.25000	0.3604(7)	0.7(1)
N(1)	0.2412(4)	0.25000	0.4599(7)	0.68(10)
N(2)	-0.0096(4)	0.25000	0.0903(7)	0.6(1)
C(1)	0.0773(3)	0.5186(1)	0.1403(5)	0.41(7)
C(2)	0.1407(3)	0.4817(1)	0.1387(5)	0.43(7)
C(3)	-0.0582(3)	0.5779(1)	0.2247(5)	0.43(7)
C(4)	-0.0021(3)	0.5984(1)	0.1119(5)	0.48(8)
C(5)	0.2250(3)	0.4047(1)	0.2089(5)	0.40(7)
C(6)	0.2851(3)	0.4222(2)	0.0920(5)	0.51(8)
C(7)	-0.1869(4)	0.6521(2)	0.2404(6)	0.93(8)
C(8)	-0.0909(4)	0.6793(2)	0.1987(6)	0.99(9)
C(9)	0.3226(3)	0.3236(2)	0.1704(5)	0.59(8)
C(10)	0.4193(3)	0.3492(2)	0.1233(5)	0.62(8)
C(11)	0.1591(5)	0.25000	0.4037(7)	0.5(1)
C(12)	0.0325(5)	0.25000	0.2132(8)	0.6(1)

表 .9: 原子座標. d8- κ - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 20 K 急冷相

